

Fassait-Stabilität und
 Fe^{+3}/Al -Verteilung in koexistierenden
Fassaiten und Granditen

Hans Leistner

1976



Digitized by the Internet Archive
in 2026

F A S S A I T - S T A B I L I T Ä T

U N D

Fe^{+3}/Al - V E R T E I L U N G I N K O E X I S T I E R E N D E N

F A S S A I T E N U N D G R A N D I T E N



Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

des Fachbereichs Geowissenschaften

der Ludwig-Maximilians Universität in München

vorgelegt von

Hans Leistner

München 1976



1. Berichterstatter: Prof.Dr. H.G. Huckenholz
2. Berichterstatter: Prof.Dr. H. Jagodzinski

Tag der mündlichen Prüfung: 23.12.1976

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
A. Einführung	1
B. Experimentelle Durchführung	
I. Herstellung des Ausgangsmaterials	5
II. Versuchsdurchführung	9
III. Identifizierung der Phasen	11
C. Experimentelle Ergebnisse	
I. Das (quaternäre) System $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$	28
1. Die Konode $\text{CaFe}_2^{+3}\text{SiO}_6$ (FTS) - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ (CATS) bei Atmosphärendruck	28
2. Die Konode $\text{CaFe}_2^{+3}\text{SiO}_6$ (FTS) - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ (CATS) im Druckbereich $P_{\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2} = 0,5-5,0 \text{ kb}$	33
3. Der Schnitt $58(\text{CaSiO}_3) + 42(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 58(\text{CaSiO}_3) + 42(\text{Al}_2\text{O}_3)$ im Druckbereich $P_{\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2} = 0,5 - 5,0 \text{ kb}$	38
II. Das (quinäre) System $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$	48
III. Das (quinäre) System $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$	54
1. Die Konode $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (Di) - $\text{CaFe}_2^{+3}\text{SiO}_6$ (FTS)	56
2. Die Konode $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (Di) - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ (CATS)	58
3. Die Fläche $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (Di) - $\text{CaFe}_2^{+3}\text{SiO}_6$ (FTS) - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ (CATS)	62
IV. Fe^{+3}/Al -Verteilungskoeffizienten (K_D) der Phasenassoziation $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{fat}_{\text{ss}}$	65
D. Petrologische Diskussion	76
E. Zusammenfassung	85
F. Anhang	
Tabellen	
Literaturverzeichnis	

E I N F Ü H R U N G

Die Mineralparagenese Fassait + Grandit wird, in natürlichen Vorkommen, von thermometamorphen, mergeligen Kalken und Dolomiten beschrieben. Bekannte Lokalitäten sind z.B. die Kontaktaureolen des Monzonit im Fassa-Tal/Norditalien und des Boulder-Granodiorits in Montana. Fassa-Tal ist die Typlokalität des Klinopyroxen Fassait. Der Name Fassait geht auf Werner, 1817 zurück und war ursprünglich auf dieses Vorkommen mit seinen hell- bis dunkelgrünen Kristallen von charakteristischer dipyramidaler Tracht beschränkt. Heute stellt Fassait eine eigene Gruppe in der Pyroxen-Familie dar.

Die Pyroxene repräsentieren eine der wichtigsten Gruppen der gesteinsbildenden Silikate. Ihre Bildungsbedingungen umfassen einen weiten Temperatur- und Druckbereich. So ist Pyroxen in fast allen magmatischen Gesteinen vertreten. Desweiteren bildet er sich bei der Regional- und Thermometamorphose in Gesteinen von sehr unterschiedlichem Chemismus.

Die wichtigsten Minerale der Pyroxen-Gruppe sind Enstatit-reiche Orthopyroxene ($(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2})_2\text{Si}_2\text{O}_6$) und die Klinopyroxene Diopsid ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), Augit ($(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}, \text{Ti}^{+4}, \text{Al})_2(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$), Pigeonit ($(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2}, \text{Ca})(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2})\text{Si}_2\text{O}_6$) und Ägirin ($\text{NaFe}^{+3}\text{Si}_2\text{O}_6$).

Diese, sowie seltener vertretene Pyroxene, lassen sich durch die allgemeine Formel (Hess, 1949)

$$(\text{W})_{1-P} (\text{X}, \text{Y})_{1+P} \text{Z}_2\text{O}_6 \quad \text{ausdrücken, wobei}$$

$$\text{W} = \text{Ca}, \text{Na}, (\text{Sr}) \qquad \text{Y} = \text{Al}, \text{Fe}^{+3}, \text{Cr}^{+3}, \text{Ti}^{+4}$$

$$\text{X} = \text{Mg}, \text{Fe}^{+2}, \text{Mn}^{+2}, \text{Ni}, (\text{Li}) \qquad \text{Z} = \text{Si}, \text{Al}$$

$$P \approx 1 \text{ bei Orthopyroxenen und Pigeoniten}$$

$$P \approx 0 \text{ bei Klinopyroxenen.}$$

Der Klinopyroxen Fassait bildet sich vornehmlich in thermometamorphenen Paragenesen. Desweiteren sind Fassait und fassaitischer Augit in Alkalibasalten und ihren Derivaten vertreten (Tröger, 1951; Huckenholz 1973; Huckenholz et al., 1974). Tröger (1951) definiert die Fassait durch einen CaSiO_3 -Anteil $> 50 \text{ Mol\%}$ bezogen auf die Komponenten Fs (FeSiO_3) - En (MgSiO_3) - Wo (CaSiO_3).

Neben dem Ca-Gehalt ist Fassait durch hohe Al- und Fe^{+3} -Werte bei geringem Na-Gehalt charakterisiert. Der Überschuß an 3-wertigen Kationen wird durch die Austauschreaktion $(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2})\text{Si} \rightleftharpoons (\text{Al}, \text{Fe}^{+3})\text{Al}$ (Deer, Howie & Zisman, 1963) ausgeglichen. Damit erweist sich die Einführung der hypothetischen "Tschermak's-Moleküle" als zweckmäßig. Ausgehend von Diopsid wird bei ihnen Mg + Si durch Al + Fe^{+3} sowie Ca durch Mg vertreten. Desweiteren kann Ti^{+4} an die Stelle von Si treten, so daß folgende Endzusammensetzungen in Betracht kommen:

$\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ (CATS), $\text{CaFe}_2^{+3}\text{SiO}_6$ (FTS), $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$ (Ti-CATS), $\text{MgAl}_2\text{SiO}_6$ (MATS) und $\text{MgFe}_2^{+3}\text{SiO}_6$ (MFTS).

Für den Einbau der Kationen Al und Fe^{+3} im Fassait sind die "Tschermak's-Moleküle" CATS und FTS verantwortlich. Neben Diopsid bilden sie im Fassait die wichtigsten Komponenten, so daß sich der Chemismus der Fassait im Konzentrationsdreieck $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaFe}_2^{+3}\text{SiO}_6$ - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ darstellen läßt (Huckenholz et al., 1974).

Die Ergebnisse von Huckenholz et al. (1969) entlang der Konode $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaFe}_2^{+3}\text{SiO}_6$ belegen den Ersatz von Si durch Fe^{+3} auf den Tetraederplätzen, was durch Hafner & Huckenholz (1971) mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie nachgewiesen wurde. Zu demselben Ergebnis kamen Huckenholz et al. (1974) entlang der Konode $\text{CaFe}_2^{+3}\text{SiO}_6$ - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$. Somit muß die Pyroxen-Standardformel (Hess, 1949) für Fassait dahingehend erweitert werden, daß die Z-Position neben Si und Al auch von Fe^{+3} besetzt werden kann.

Desweiteren vermag Ti^{+4} in der Klinopyroxenstruktur sowohl Y- als auch Z-Positionen einzunehmen (Segnit, 1953; Yagi & Onuma, 1967; Mason, 1974), was auch durch einen Vergleich mit der

Platzverteilung im Granat (Virgo & Huckenholz, 1974) erhärtet wird. Ti^{+3} ist im Fassait nach Dowty & Clark (1973) auf extra-terrestrisches Material beschränkt. Für Fassaitte gilt demzufolge die allgemeine Formel:



wobei: $\text{W} = \text{Ca} (\text{Na})$
 $\text{Y} = \text{Fe}^{+3}, \text{Al}, \text{Ti}^{+4}, (\text{Ti}^{+3})$
 $\text{X} = \text{Mg}, (\text{Fe}^{+2})$
 $\text{Z} = \text{Si}, \text{Al}, \text{Fe}^{+3}, \text{Ti}^{+4}$

Wesentlich ist, daß ausreichend Ca ($\text{CaO} \approx 25 \text{ Gew.}\% = 1 \text{ Ca-Ion}$ pro Formeleinheit) zur Verfügung steht, um alle achtfach koordinierten Gitterplätze zu besetzen.

Peacor (1967) fand für einen Fassait der Zusammensetzung $\text{Ca} (\text{Mg}, \text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}, \text{Ti}^{+4}, \text{Al}) (\text{Si}_{1,5} \text{Al}_{0,5}) \text{O}_6$ keine Abweichung von der Diopsidstruktur C2/c. Zu demselben Ergebnis kamen Okamura et al. (1974) für die Endkomponente $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$.

Der Einbau von Aluminium im Diopsid ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) wird auf die Kristallisation unter hohen Drucken zurückgeführt (Kushiro, 1962; O'Hara, 1967). In Bezug auf die Konode $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ ist dies zutreffend, da CATS sich erst bei Drucken oberhalb 11,6 kb bildet (Hays, 1965). Andererseits ermittelte Hijikata (1969) entlang der Konode $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaFe}^{+3}\text{AlSiO}_6$ lückenlose Mischbarkeit bei 1 atm. Ebenso fanden Huckenholz et al. (1974) bei Atmosphärendruck Mischbarkeit - wenn auch begrenzt - entlang der Konode $\text{CaFe}_2^{+3}\text{SiO}_6 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_6$. Fassaitte und fassaitische Augite weisen sowohl CATS- als auch FTS-Komponente auf (Huckenholz et al., 1974). Somit kann bei Aussagen über ihre Bildungsbedingungen die CATS-Komponente nicht für sich allein betrachtet werden, sondern sie muß stets im Zusammenhang mit FTS-Komponente gesehen werden.

In thermometamorphen Kalken und Dolomiten koexistiert Fassait mit Granat granditischer (Grossular - Andradit) Zusammensetzung. Im allgemeinen überwiegt die Grossular-Komponente, da das Edukt meist höhere Aluminium- als Eisen-Werte aufweist. Im beschränkten Maß kann Pyralspit (Pyrop - Almadin - Spessartin) - Komponente hinzutreten (Knopf & Lee, 1957; Willemse & Bensch, 1964). Häufige Begleitminerale sind Spinell (Hercynit-reich), Vesuvian, Olivin, Monticellit, Melilith, Anorthit, Wollastonit, Clintonit und Calcit, der zumeist eine für diese Paragenese typische Blaufärbung zeigt. Bei einer Durchsicht der Fassaitparagenesen erkannte Tilley (1938), daß Fassait nie mit Quarz koexistiert. Er vermutet daher, daß Fassait in Gegenwart von SiO_2 -Polymorphen nicht stabil ist.

Die Bildungsbedingungen der Phasenassoziation Fassait + Grandit untersuchten Huckenholz et al. (1974) experimentell bei 1 atm im System $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Sie fanden eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Fe^{+3}/Al -Verteilung zwischen den Phasen gar_{ss} ($\text{Ca}_3(\text{Fe}^{+3}, \text{Al})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) + fat_{ss} ($\text{Ca}(\text{Al}, \text{Fe}^{+3})(\text{Si}_1\text{Al}, \text{Fe}^{+3})_2\text{O}_6$). Natürliche Fassait - Grandit Paragenesen lassen sich jedoch nur teilweise durch ihre Befunde erklären.

Die vorliegende Arbeit soll den Einfluß von Druck auf die Löslichkeit der CATS-Komponente im Fassait klären, um das Verständnis der Bildungsbedingungen der Paragenese Fassait + Grandit zu erweitern. Dazu wurden experimentell die Fe^{+3}/Al -Verteilungskoeffizienten der Phasenassoziation gar_{ss} + fat_{ss} im System $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ in Abhängigkeit von Druck und Temperatur ermittelt. Desweiteren wurde die Ausdehnung des Fassait - Stabilitätsfeldes in der Fläche $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (Dl) - $\text{CaFe}_2^{+3}\text{SiO}_6$ (FTS) - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ (CATS) bei Drucken bis zu 5,0 kb und Temperaturen bis 1000°C untersucht.

B. EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

I. Herstellung des Ausgangsmaterials

Die Ausgangszusammensetzungen, die bei der experimentellen Untersuchung zur Verwendung kamen, sind in Abb.1 dargestellt. Für die Untersuchung der Fassait-Stabilität wurden in der Fläche Diopsid - FTS - CATS Zusammensetzungen entlang der Randkonoden Di - FTS, Di - CATS und FTS - CATS hergestellt. Desweiteren gelangten innerhalb der Fläche Di - FTS - CATS Zusammensetzungen entlang der Konoden $Di_{30}(FTS + CATS)_{70}$ und $Di_{50}(FTS + CATS)_{50}$ zur Untersuchung. Ergänzend erfolgte die Herstellung von Zusammensetzungen entlang der Konode Di $(CaMgSi_2O_6)$ - MATS $(MgAl_2SiO_6)$ und in der Fläche Di - CATS - MATS. Zur Ermittlung der Verteilungskoeffizienten koexistierender Grandit- und Fassait-Mischkristalle kamen in der Fläche $CaSiO_3 - Fe_2O_3 - Al_2O_3$ Zusammensetzungen entlang der Konode $58(CaSiO_3) + 42(Fe_2O_3) - 58(CaSiO_3) + 42(Al_2O_3)$ zur Anwendung.

Die Zusammensetzungen $Di_{75}FTS_{25}$ und $Di_{69.9}FTS_{31.1}$ der Konode Di - FTS wurden mir freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. Hukkenholz überlassen. Desweiteren standen mir Zusammensetzungen entlang der Konode FTS - CATS (FTS-Seite) und entlang der Konode $Di_{70}FTS_{30} - Di_{70}CATS_{30}$ zur Verfügung (Diplomarbeit Springer, 1973).

Bei den "Tschermak's-Molekülen" FTS $(CaFe_2^{+3}SiO_6)$, CATS $(CaAl_2SiO_6)$, MATS $(MgAl_2SiO_6)$ und MFTS $(MgFe_2^{+3}SiO_6)$ handelt es sich um hypothetische Endglieder, von denen lediglich die Zusammensetzung $CaAl_2SiO_6$ (CATS) synthetisiert werden konnte (Hays, 1965).

Die Berechnung der Zusammensetzungen erfolgte nach Gewichtsprozenten der Endkomponenten (Tab.I). Als Grundlage dienten die Atomgewichte der American Chemical Society von 1929.

Für die Herstellung der Ausgangszusammensetzungen wurden p.a. Chemikalien verwendet. Zur Anwendung kamen folgende Chemikalien:

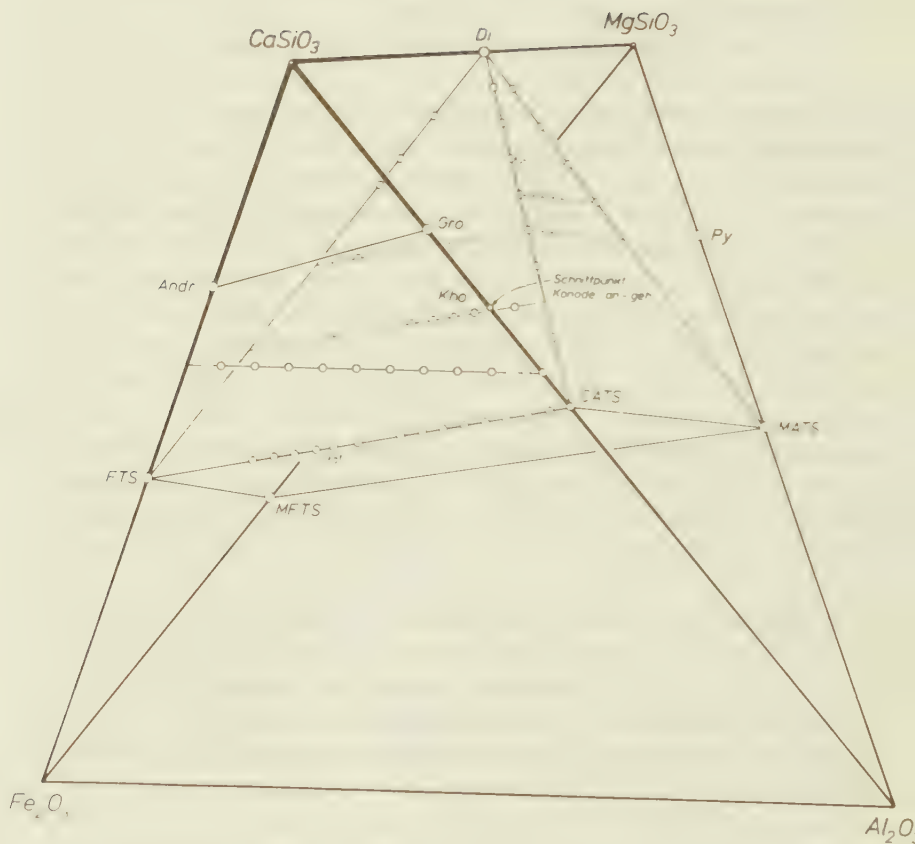


Abb. 1. Das quaternäre Teilsystem $\text{CaSiO}_3 - \text{MgSiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ des quaternären Systems $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Kleine Kreise = Ausgangszusammensetzungen. Dieser Untersuchung entlang der Kohode $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaFe}^{+3}\text{SiO}_6$, $\text{Di} (\text{CaMgSi}_2\text{O}_6) - \text{FTS} (\text{CaFe}^{+3}\text{SiO}_6)$, $\text{Di} (\text{CaMgSi}_2\text{O}_6) - \text{CATS} (\text{CaAl}_2\text{SiO}_6)$, $\text{Di} (\text{CaMgSi}_2\text{O}_6) - \text{MATS} (\text{MgAl}_2\text{SiO}_6)$, in den Flächen $\text{Di} - \text{FTS} - \text{CATS}$ und $\text{Di} - \text{MATS} - \text{CATS}$. Die Zusammensetzungen sind in Gewichtsprozent angegeben. Abkürzungen s. Tab. I.

SiO₂ a) als 'Suprasil'-Quarzglas von w.C.Heraeus, Hanau (99,99%)
b) von Koch-Lights Lab. Ltd. (99,999%)

CaO als CaCO₃ von E. Merck, Darmstadt (99,99%)

MgO von Koch-Lights Lab. Ltd. (99,998)

Fe₂O₃ von E. Merck, Darmstadt (99,99%)

Al₂O₃ von Koch-Lights Lab. Ltd. (99,999%)

Die Weiterverarbeitung der Chemikalien zu einem homogenen Glas erfolgte nach Angaben von Schairer (1959). Die Hälfte des Glases wurde über einen Zeitraum von mehreren Monaten bei 1050 °C auskristallisiert. Für die Experimente standen somit Schmelzgläser und deren Kristallisate zur Verfügung.

Im Laufe der Untersuchung stellte sich heraus, daß die Wahl des Ausgangsmaterials, - Glas oder Kristallinat -, Einfluß auf die Versuchsergebnisse hat. Vom Glas bestimmter Zusammensetzung ausgehend bilden sich bei unterschiedlichen Druck- und Temperaturbedingungen unterschiedliche gar- und fat-Mischkristalle aus. Vom Kristallinat, bestimmter Zusammensetzung, kommend, das bereits gar- und fat-Mischkristalle enthält, ist für unterschiedliche Druck- und Temperaturverhältnisse nur eine unvollständige Änderung der Mischkristalle zu beobachten.

Beispielsweise bildet die Zusammensetzung 58(CaSiO₃)+30(Fe₂O₃)+12(Al₂O₃) bei 1050 °C/1 atm die stabile Paragenese gar_{ss}+fat_{ss}. Der Granatmischkristall weist eine Gitterkonstante von 12,005 Å auf, was einer Zusammensetzung von andr₇₉gro₂₁ entspricht. Bei 700 °C/0.5 kb reagiert diese Zusammensetzung zu hem_{ss}+gar_{ss}+fat_{ss}. Diese Phasenassoziation enthält zwei unterschiedliche Granatmischkristalle. Gitterkonstantenmessungen ergaben Werte von 11,996 Å und 11,947 Å. Neben dem ursprünglichen Granat bildet sich ein um 27 Gew.% gro-reicherer Granatmischkristall aus.

Bei derselben Zusammensetzung, vom Glas ausgehend, ist bei 700 °C/0.5 kb ebenfalls die Phasenassoziation hem_{ss}+gar_{ss}+fat_{ss}

(in Spuren) stabil. Der Granatmischkristall weist eine Gitterkonstante von $11,951 \text{ \AA}$ auf. Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem beim Kristallisat neugebildeten Granat ($a = 11,947 \text{ \AA}$) überein.

Während sich vom Glas ausgehend nur ein, den jeweiligen Druck- und Temperaturbedingungen entsprechender, stabiler Granatmischkristall ausbildet, bleiben vom Kristallisat kommend metastabile Reste des ursprünglich ($1050^\circ\text{C}/1 \text{ atm}$) stabilen Granatmischkristalls erhalten. Ähnliche Ungleichgewichte blieben auch bei $800^\circ\text{C}/1,0 \text{ kb}$ und 23-tägiger Versuchsdauer bestehen.

Im Gegensatz zum Granat zeigen die fat-Mischkristalle keine meßbare Änderung. Vom Kristallisat ausgehend ergaben Gitterkonstantenmessungen bei unterschiedlichen Druck- und Temperaturbedingungen stets $\pm$ die Werte der bei $1050^\circ\text{C}/1 \text{ atm}$ stabilen fat-Mischkristalle. Bei Verwendung von Glas als Ausgangsmaterial waren hingegen deutliche Änderungen der fat-Mischkristalle zu verzeichnen.

Desweiteren läuft die Reaktion $\text{fat}_{\text{ss}} = \text{hem}_{\text{ss}} + \text{gar}_{\text{ss}} + \text{cor}_{\text{ss}}$, vom auskristallisierten Material ausgehend, nie vollständig ab. Selbst wenn die untere Stabilität von fat_{ss} erheblich unterschritten wird (um $5,0 \text{ kb}$ bzw. 130°C), bleiben stets beträchtliche Mengen metastabiler fat_{ss} erhalten. Kam bei den Experimenten dagegen Glas zur Anwendung, so konnte die untere Stabilität von fat-Mischkristallen auf $\pm 20^\circ\text{C}$ festgelegt werden.

Offensichtlich ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei Temperaturen unterhalb ca. 900°C zu gering, um in der zeitlich beschränkten Versuchsdauer eine vollständige Umkristallisation bzw. ein chemisches Gleichgewicht zu erzielen.

Aus diesem Grund wurde meistens Glas als Ausgangsmaterial verwendet. Dabei ist allerdings zu beachten, daß Al_2O_3 -reiche Zusammensetzungen teilweise zu metastabilen Phasenassoziationen (an + geh anstatt gro + cor) führen.

Kam es bei den Versuchen darauf an, ein chemisches Gleichgewicht zu erreichen (z.B. Bestimmung der Fe^{+3}/Al -Verteilungskoeffizienten), so wurde Glas als Ausgangsmaterial verwendet. Ansonsten kamen sowohl Glas als auch auskristallisiertes Material zur Anwendung.

Bei Hochtemperaturversuchen zeigen die Ergebnisse bei Verwendung verschiedener Formen des Ausgangsmaterials (Glas oder Kristallisat) keinen Unterschied. Zur Ermittlung der Soliduskurve erwies es sich als zweckmäßig auskristallisiertes Material zu verwenden.

II. Versuchsdurchführung

Die Experimente gliedern sich in

- 1.) anhydrische Versuche bei Atmosphärendruck
- 2.) hydrische Versuche bei unterschiedlichen Drucken mit

$$P_{\text{gesamt}} = P_{\text{H}_2\text{O}} \text{ bzw. } P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{O}_2}$$

Die anhydrischen Versuche erfolgten nach der sog. "Quenching-Methode" (Abschreckungsmethode), die auf Shepherd & Rankin (1909) zurückgeht. Die Versuchsdurchführung und die verwendeten Apparate sind bei Lindhuber (1971) eingehend beschrieben.

Für die Eichung der Thermoelemente wurden reinste Substanzen mit definiertem Schmelzpunkt verwendet. Für den untersuchten Temperaturbereich kamen Gold mit einem Schmelzpunkt von $1062,6^\circ\text{C}$ und Diopsid ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) mit $1391,5^\circ\text{C}$ zur Anwendung. Um evtl. auftretende Abweichungen zu vermeiden, ist es notwendig die Thermoelemente ($\text{Pt} - \text{Pt}_{90}/\text{Rh}_{10}$) in bestimmten Abständen neu zu eichen. Die Häufigkeit der Eichung richtet sich nach der Versuchstemperatur. Auf diese Weise kann eine Meßgenauigkeit von $\pm 3^\circ\text{C}$ erreicht werden.

Die Mehrzahl der Experimente erfolgte unter hydrischen Bedingungen bei Drucken von 0.5 - 5.0 kb. Die Versuche wurden in

"cold-Seal" Bomben (Tuttle, 1948 und Luth & Tuttle, 1963) durchgeführt. Eine Beschreibung der verwendeten Apparatur findet sich bei Lindhubeer (1971). Die Temperaturmessung erfolgte mit NiCr-Ni (bis 900 °C) und Pt - Pt_{10%Rh} (800 - 1200 °C) Coaxial-Thermoelementen der Firma Phillips. Der Meßfehler beträgt ± 5 °C. Der eingestellte Druck läßt sich auf ± 20 atm ablesen.

Die Mehrzahl der bei den Experimenten verwendeten Zusammensetzungen enthalten Eisen. Für Versuche in den Systemen CaO - SiO₂ - Fe₂O₃ - Al₂O₃ ist es erforderlich, daß das Eisen in allen auftretenden Phasen im 3-wertigen Zustand vorliegt. Die Wertigkeit des Eisens in den verschiedenen Mineralen wird durch deren Struktur, der Temperatur und der herrschenden Sauerstoffaktivität bestimmt. Für die bei den Experimenten in Frage kommenden Mischkristalle Hämatit, Granat, Fassait, Gehlenit und Korund erwies es sich als ausreichend, wenn die herrschende Sauerstoffaktivität oberhalb der durch den Festpuffer Hämatit - Magnetit (HM) kontrollierten Sauerstoffaktivität lag. Dies wurde mit PtO₂ als Festpuffer (mit gleichender Sauerstoffaktivität erreicht, der gemäß 4 Pt + O₂ zerfällt (Huckenholz & Yoder, 1971). Das Gewichtsverhältnis der eingewogenen Substanzen H₂O : PtO₂ : Probe (ca. 30 mg) betrug im Durchschnitt 1 : 4 : 5.

Für die Experimente wurde die Probe zusammen mit PtO₂ und H₂O (3x destilliert) in Edelmetallröhren (2, 3 oder 5 mm) eingeschweißt. Für Temperaturen bis max. 900 °C war Gold zur Anwendung. Bei höheren Temperaturen erwies sich Platin aufgrund seiner besseren thermischen Beständigkeit als vorteilhafter.

Da die Porosität des Korkmaterials bedingt, stellt sich in dem Druckmedium um den Probenbehälter eine durch (etwa) Nickel-Nickeloxid (NNO) kontrollierte Sauerstoffaktivität ein (Huebner, 1971). Das bestehende Gefälle bezüglich Sauerstoffaktivität zwischen dem Druckmedium (PtO₂ - NNO) und dem Inneren des Probenbehälters ($P_{O_2} / f_{O_2} \leq 1$) wird durch die H-Ionendurchlässigkeit von Gold und Platin allmählich abgebaut. H - Ionen diffundieren

in das Innere des Probenbehälters und reagieren dort mit Sauerstoff zu H_2O , wodurch die Sauerstoffugazität erniedrigt wird. Die H-Ionendurchlässigkeit ist vom Material abhängig. Gold ist weniger durchlässig als Platin (Huebner, 1971). Neben der Art und Stärke des Wandmaterials ist die Durchlässigkeit, wie die vorliegenden Experimente zeigen, von der Temperatur abhängig. Während Gold bei $600^\circ C$ zwei Monate den notwendigen Sauerstoffpartialdruck aufrechterhält, darf die Versuchszeit bei $900^\circ C$ max. 2 Tage betragen. Bei $1000^\circ C$, mit Platin als Probenbehälter, stellt sich meist schon nach 4 - 5 Stunden ein Gleichgewicht (= NNO) zwischen Probe und Druckmedium ein. Dieser Effekt wurde für Versuche bei definierter Sauerstoffugazität (NNO) ausgenutzt. Kritische Versuche wurden zusätzlich mit NNO-Puffer durchgeführt (Huebner, 1971).

Bei Verwendung der "cold-seal" Bomben sind der Wahl von Druck und Temperatur auf Grund des Materials Grenzen gesetzt ($600^\circ C/7\text{ kb}$, $1000^\circ C/0.5\text{ kb}$). Versuche im darüberliegenden Druck- und Temperaturbereich erfolgten im Innenbeheizten Gasautoklaven des Mineralogisch-Petrographischen Instituts.

Das Prinzip des Innenbeheizten Gasautoklaven geht auf Bridgman (1949) zurück. Eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Apparatur ist von Lindhuber in Vorbereitung.

III. Identifizierung der Phasen

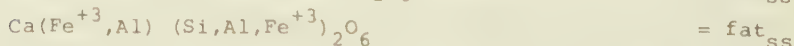
Nach Ablauf der Versuchszeit und Abkühlung auf Zimmertemperatur wurden die Proben unter Aceton gerieben, und die Reaktionsprodukte mit Hilfe von Polarisationsmikroskop und Röntgendiffraktometer bestimmt. Erste Hinweise ergeben sich bereits beim Öffnen der Probenbehälter. Zeigt die Probe bei anhydrischen Versuchen eine glasglänzende Oberfläche oder ist sie mit der umgebenden Platinfolie verklebt, so kann dies ein Hinweis auf Schmelze sein. Bei hydrischen Experimenten ist das Auftreten

von Schmelze an einer Einbeulung des Probenbehälters erkennbar. Farbumschlag kann eine Änderung der Reaktionsprodukte andeuten.

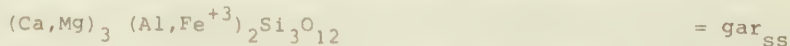
Für die mikroskopische Untersuchung wurden Pulverpräparate mit geeigneten Einbettungsflüssigkeiten - meist α -Bromnaphthalin ($n = 1,658$) - hergestellt. Die röntgenographische Bestimmung erfolgte anhand von Vergleichsdiagrammen, die nach Angaben der ASTM-Kartei erstellt wurden. Für die eindeutige Identifizierung der einzelnen Phasen war im allgemeinen der Bereich $2\theta = 20 - 60^\circ$ ausreichend. Bei anhydrischen Versuchen ist die Identifizierung der Reaktionsprodukte im Subsolidusbereich mit Hilfe des Polarisationsmikroskops sehr schwierig. Die Minerale sind so innig miteinander verwachsen, daß meist nur röntgenographische Bestimmungsmethoden weiterhelfen. Bei Liquidusparagenesen hingegen ist eine sichere mikroskopische Bestimmung der Reaktionsprodukte möglich. Ebenso ist bei hydrischen Experimenten Größe und Eigengestalt der Minerale im allgemeinen genügend entwickelt, um eine Identifizierung mit dem Polarisationsmikroskop vorzunehmen.

Im untersuchten Druck- und Temperaturbereich treten folgende Phasen auf:

Klinopyroxenmischkristalle unterschiedlicher Zusammensetzung



Granatmischkristalle unterschiedlicher Zusammensetzung



Melilithmischkristalle der Reihe



Spinellmischkristalle

Magnetit	$(\underline{\text{Fe}^{+3}}, \text{Al})_2\text{Fe}^{+2}\text{O}_4$	= mt _{ss}
Hercynit	$(\underline{\text{Al}}, \text{Fe}^{+3})_2\text{Fe}^{+2}\text{O}_4$	= her _{ss}
Spinell	$(\text{Fe}^{+3}, \text{Al})_2\text{Fe}^{+2}\text{O}_4$	= sp _{ss}
Spinell im eigentlichen Sinn	MgAl ₂ O ₄	= sp
Hämatitmischkristalle	$(\underline{\text{Fe}^{+3}}, \text{Al})_2\text{O}_3$	= hem _{ss}
Korundmischkristalle	$(\underline{\text{Al}}, \text{Fe}^{+3})_2\text{O}_3$	= cor _{ss}
Hibonitmischkristalle	Ca $(\underline{\text{Al}}, \text{Fe}^{+3})_{12}\text{O}_{19}$	= Ca ₆ ss
Wollastonit/Pseudowollastonit	CaSiO ₃	= wo/pwo
Anorthit	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	= an
Forsterit	Mg ₂ SiO ₄	= fo
X-Phase	2CaO . 4(Fe ⁺³ , Al) ₂ O ₃ . SiO ₂	= X-Phase
Schmelze unterschiedlicher Zusammensetzung		= L

Die Aufgabenstellung machte es notwendig, die Zusammensetzung der Mischkristalle zu bestimmen. Der Chemismus der Mischkristalle wurde anhand der Gitterkonstanten oder charakteristischer Reflexe ermittelt. Die Bestimmung der d-Werte erfolgte mit Hilfe einer Guinier-Doppelkammer mit Präzisions-Quarzmonochromator. Für die Messung stand ein Phillips-Generator mit Kupferröhre zur Verfügung. Gemessen wurde mit CuK_{α1} in asymmetrischer 45°-Subtraktionsstellung. Die Belichtungszeit betrug im Mittel 10 Stunden bei 20 mA und 40 kV.

Die Auswertung der Guinier-Filme erfolgte teilweise am Doppelprojektor für Spektralanalyse, teilweise mit einem Glaslineal. Jeder Probe wurde Silizium (Si) als innerer Standard beigegeben. Dadurch konnte der durch Filmschrumpfung und Apparatfehler entstehende Meßfehler eliminiert werden.

Zusammensetzungen im System $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ wurden auf ihre Fe^{+2} -Gehalte untersucht. Bei 800°C l. - kb wiesen eisenreiche Proben Fe^{+2} -Gehalte $< 0,001$ % vom Gesamteisen auf. Diese Gehalte liegen an der Grenze der Meßgenauigkeit. Es kann somit davon ausgegangen werden, daß das gesamte Eisen als Fe^{+3} vorliegt.

In folgenden sollen die auftretenden Phasen sowie die Bestimmung der Mischkristalle beschrieben werden.

Klinopyroxen: In Liquidusparagenesen und bei hydrischen Experimenten bilden die Klinopyroxene prismatische Kristalle von kurzsäuligem Habitus. Charakteristisch ist ihre - Fe^{+3} -Gehalte vorausgesetzt - anomale Doppelbrechung mit blauen und braunen Farben. Weitere mikroskopische Erkennungsmerkmale sind schiefe Auslöschung sowie - gegenüber Anorthit und Gehlenit - merklich höhere Lichtbrechung.

Die auftretenden Klinopyroxene bilden Mischkristalle in der Fläche $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaFe}_2^{+3}\text{SiO}_6 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ (Passaite), entlang den Konoden $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ und $\text{CaFe}_2^{+3}\text{SiO}_6 - \text{MgAl}_2\text{SiO}_6$ sowie in der Fläche $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_6 - \text{MgAl}_2\text{SiO}_6$.

Entlang der Konode Di - FTS tritt die Dispersion $r > v$ mit zunehmendem FTS-Gehalt stärker hervor. Im selben Maße ändert sich die Eigenfarbe von farblos (Di₁₀₀) bis gelbbraun (Di_{100-FTS₃₃}) (Huckenholz et al., 1969). Entlang der Konode FTS - CATS zeigen alle fat-Mischkristalle starke anomale Doppelbrechung. Eine geringfügige Abnahme der Intensität in Richtung CATS ist jedoch erkennbar. Die Eigenfarbe der fat-Mischkristalle geht von kräftig braungelb auf der FTS-Seite (Springer, 1973) allmählich in ein gelb- bis hellgrün bei FTS₂₂CATS₇₈ über. Die farblosen Mischkristalle entlang der Konoden Di - CATS und Di - MATS weisen keine anomale Doppelbrechung auf. Innerhalb der Fläche Di - FTS - CATS zeigen die cpx-Mischkristalle mehr oder weniger intensive Eigenfarbe und anomale Doppelbrechung. Beide Eigenschaften lassen eine deutliche Abhängigkeit vom Fe^{+3} -Gehalt erkennen.

Optische Daten liegen von folgenden Klinopyroxenmischkristallen vor:

cpx_{ss}	α	β	γ	Δ	Eigenfarbe
Diopsid syn. (National Bureau of Standards)	1,674	1,680	1,700	0,026	farblos
CATS, $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ (Hays, 1965)	1,709	1,714	1,730	0,021	farblos
Idealfat, $\text{CaFe}^{+3}\text{AlSiO}_6$ (Hijikata & Onuma 1969)	1,857	-	1,872	0,015	kräftig gelb

Während der Einbau von Al in Diopsid die Lichtbrechung nur geringfügig erhöht, führen Fe^{+3} -Gehalte zu einer drastischen Anhebung der Lichtbrechung. Die Doppelbrechung dagegen nimmt mit Zunahme von Fe^{+3} im cpx_{ss} ab.

Die Änderung des Chemismus der Klinopyroxenmischkristalle schlägt sich, außer in der Lichtbrechung, auch in einer Variation der Gitterkonstanten a, b, c, β und V nieder.

Für die Bestimmung der Klinopyroxen-Gitterkonstanten wurden Reflexe im Winkelbereich $2\theta = 25 - 70^\circ$ gemessen. Dabei kamen folgende Reflexe in Betracht: (220), ($\bar{2}21$), (310), ($\bar{3}11$), (002), ($\bar{1}31$), (221), (311), (112), (022), (330), ($\bar{3}31$), ($\bar{4}21$), (041), ($\bar{4}02$), (202), ($\bar{1}32$), (510), (132), (150), ($\bar{5}12$), ($\bar{3}13$), ($\bar{2}23$), ($\bar{5}31$), (440), (600), ($\bar{6}02$), ($\bar{1}33$), (531) und ($\bar{3}52$). Für die Berechnung wurden nur Reflexe herangezogen, die eindeutig indiziert werden konnten. Als Grundlage für die Indizierung dienten die Angaben von Hijikata (1969) entlang der Konode $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaFe}^{+3}\text{AlSiO}_6$. Weiterhin wurden entlang der bearbeiteten Konoden im Abstand von 5 oder 10 Gew.% zu den jeweiligen Gitterkonstanten die möglichen Reflexe bestimmt. Zeigten bei

der Gitterkonstantenberechnung Meßwerte eine größere Abweichung als $0,015^\circ$ vom berechneten 2θ -Wert, so blieben diese Reflexe beim nächsten Rechengang unberücksichtigt.

Die Berechnung der cpx_{ss} -Gitterkonstanten aus den 2θ -Werten erfolgte mit Hilfe des Rechenprogramms von Burnham (1961) nach dem "least squares" Verfahren (= Methode der kleinsten Quadrate). Das Programm - für den Wang-Rechner umgeschrieben - wurde freundlicherweise vom Mineralogischen Institut der Universität Erlangen zur Verfügung gestellt.

Lag Klinopyroxen als einzige Phase vor, so konnten ca. 25 Reflexe eindeutig indiziert und für die Rechnung herangezogen werden. Bei Mehrphasenassoziationen nahm, mit schwindendem Klinopyroxen-Anteil, die Zahl der verwendbaren Reflexe rasch ab. Mit weniger als 8 Reflexen ist die Festlegung der Klinopyroxenzusammensetzung mit Hilfe der Gitterkonstantenbestimmung nicht mehr sinnvoll.

Cpx-Mischkristalle der Fläche Di - FTS - CATS weisen die Formel auf:



Der Einbau von Al und oder Fe^{+3} im Diopsid bewirkt den gekoppelten Ersatz von Mg und Si, d.h. durch 2 dreiwertige Kationen ($Al+Fe^{+3}$) werden ein zweiwertiges Kation (Mg) und ein vierwertiges Kation (Si) ersetzt. Die für die Austauschreaktion relevanten Kationen weisen folgende effektiven Ionenradien auf (Shannon & Prewit, 1969):

Kation	Koordination	eff. Ionenradius Å
Mg	VI	0,72
Fe^{+3}		0,645 (high spin)
Al		0,53
Si	IV	0,26
Al		0,39
Fe^{+3}		0,49 (high spin)

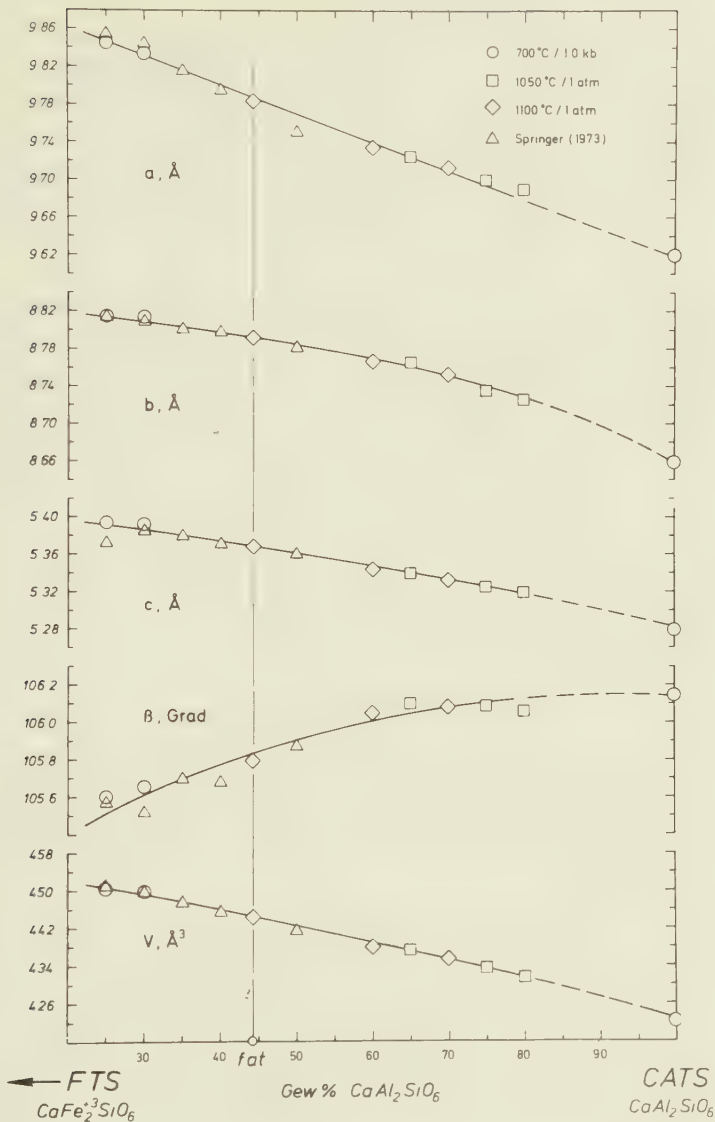


Abb. 2. Variation der Gitterkonstanten entlang der Konode FTS ($\text{CaFe}_2^{+3}\text{SiO}_6$) - CATS ($\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$) im Bereich FTS₇₈CATS₂₂ - CATS₁₀₀. Der Bereich FTS₂₂CATS₇₈ - CATS₁₀₀ ist extrapoliert. Gitterkonstanten von CATS nach Angaben von Hays (1965). Abkürzungen s. Tab. I.

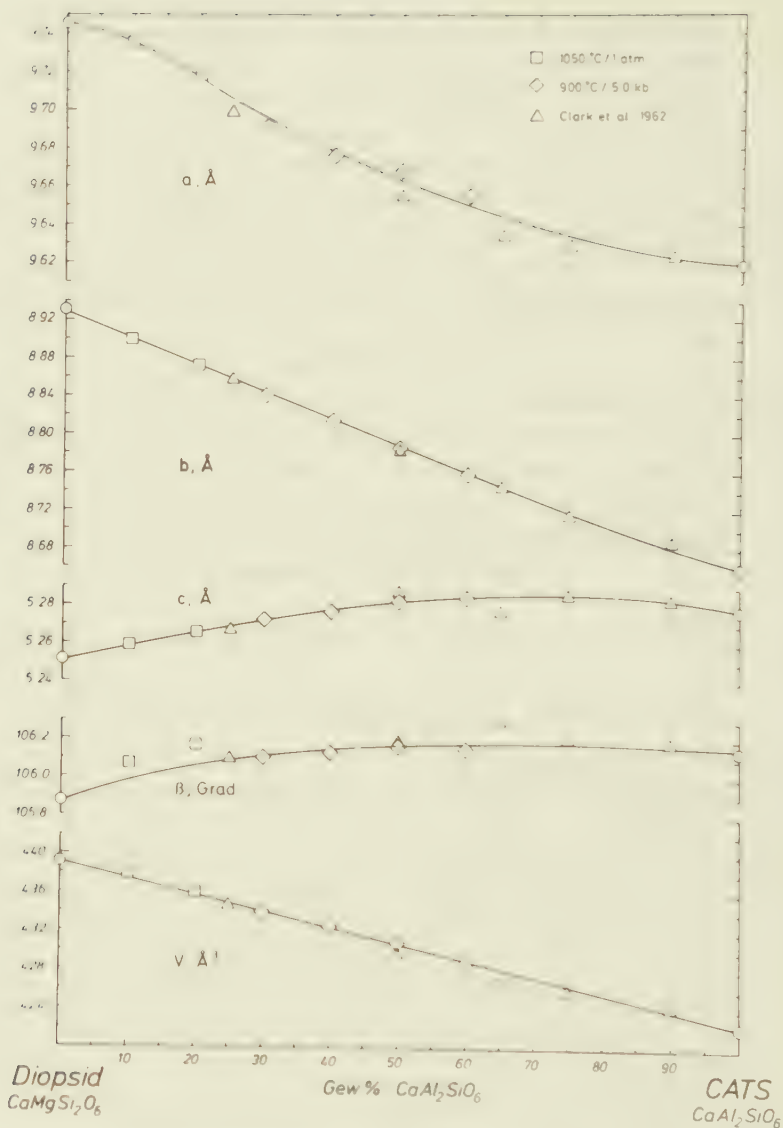


Abb. 3. Variation der Gitterkonstanten entlang der Konode Diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) - CATS ($\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$). Gitterkonstanten von Diopside nach Clark et al. (1962) und von CATS nach Hays (1965).

Der Ersatz von Al und Fe^{+3} für das kleinere Si-Ion muß zu einer Aufweitung der Tetraeder führen. Auf den sechsfach-koodinierten M_1 -Plätzen hingegen, wird der Einbau von Al und Fe^{+3} für das größere Mg-Ion ein Schrumpfen der Oktaeder bewirken. Die achtfach-koodinierten M_2 -Plätze sind stets von Ca besetzt und können bei der Variation der Gitterkonstanten in Abhängigkeit vom Chemismus außer Betracht gelassen werden.

Abb.2 zeigt die Änderung der Gitterkonstanten entlang der Konode FTS - CATS; Abb.3 die Änderung entlang der Konode Di - CATS. Die Variation der Gitterkonstanten im cpx-Mischkristallfeld Di - FTS - CATS ist in Abb.4 dargestellt und ermöglicht die Bestimmung des Chemismus ternärer Fassaite. Diesen Diagrammen liegen folgende Daten zugrunde:

Di - FTS	Huckenholz et al., 1969
Di - CATS	Clark et al., 1962 und diese Arbeit
Di - fat ($\text{CaFe}^{+3}\text{AlSiO}_6$)	Hijikata, 1969
FTS - CATS	Huckenholz et al., 1974 und diese Arbeit (Tab.VII)
$\text{Di}_{30}^{\text{FTS}_x \text{CATS}_y}$	
$\text{Di}_{50}^{\text{FTS}_x \text{CATS}_y}$	diese Arbeit (Tab.VII)

Im folgenden soll die Variation der Gitterkonstanten a, b, c, des monoklinen Winkels β und des Zellvolumens V in Abhängigkeit vom Chemismus diskutiert werden.

Gitterkonstante a: In Richtung a wechseln sich Tetraeder-Schichten mit Lagen von M_1 - und M_2 -Plätzen (s.Gitterkonstante b) ab. Die Größe von a wird demnach sowohl von den Bindungsabständen innerhalb der Tetraeder als auch der Oktaeder kontrolliert. Dies wird durch das Verhalten von a entlang der Randkonoden bestätigt. Beim Einbau von FTS-Komponente im Diopsid schrumpfen die Oktaeder geringfügig, während die Tetraeder deutlich größer werden. Der Wert von a steigt ebenfalls an. Entlang der Konode Di - CATS nimmt b rasch ab (Al für Mg auf den Oktaederplätzen),

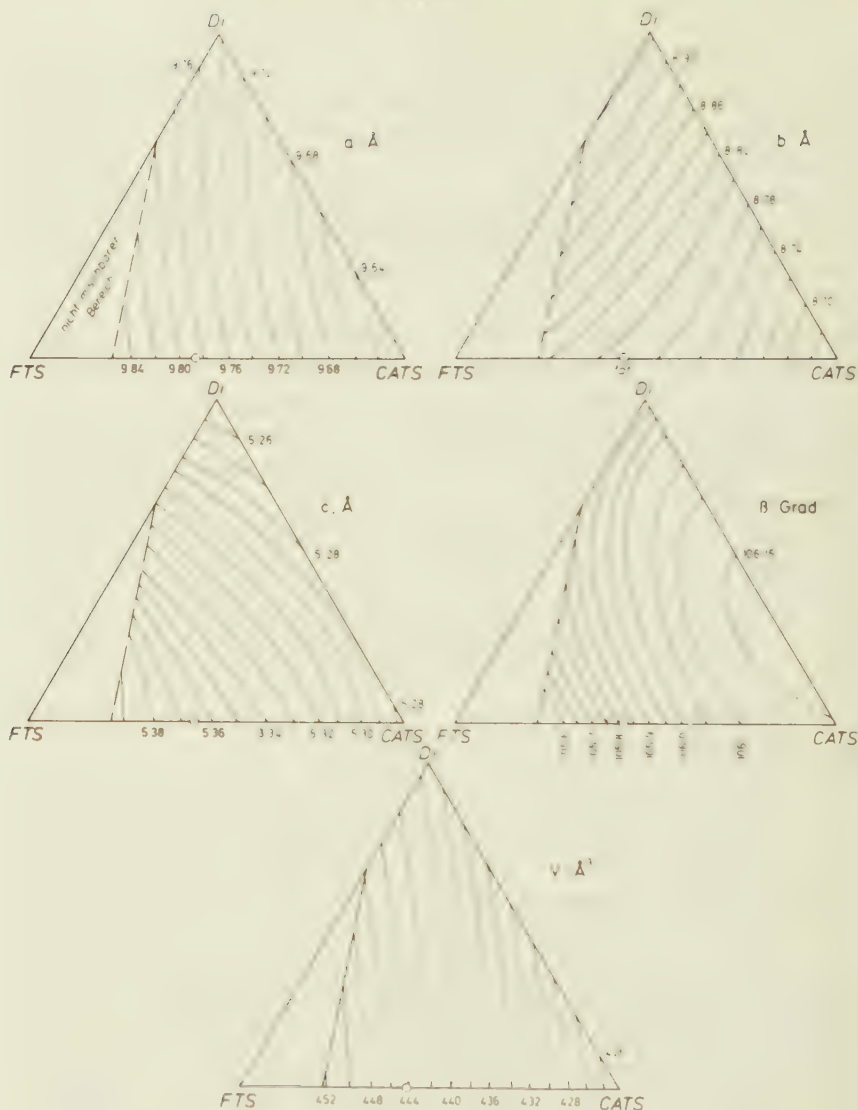


Abb. 4. Variation der Gitterkonstanten ternärer Fassaite in der Fläche $Di_{100-x-y}Fe_{x-y}^{+3}Al_{x+y}^{+3}Si_{100-x-y}O_6$ ($Di_{100-x-y}Fe_{x-y}^{+3}Al_{x+y}^{+3}Si_{100-x-y}O_6$). Den Diagrammen liegen folgende Daten zugrunde: $Di - FTS$ Hückenholtz et al. (1969), $Di - CATS$ Clark et al. (1969) sowie diese Arbeit, $Di - cat$ ($CaFe^{+3}AlSiO_6$) Hijikata (1969), $FTS - CATS$ Hückenholtz et al. (1974) sowie diese Arbeit, $Di_{30}FTS_{x-30}CATS_y$ und $Di_{50}FTS_xCATS_y$ diese Arbeit. Abkürzungen s. Tab. I.

während c anfangs deutlich und im weiteren Verlauf nur geringfügig anwächst. Folglich sinkt die Größe von a mit zunehmendem CATS-Gehalt, da der schrumpfende Effekt der Oktaeder überwiegt. Das anfängliche Ansteigen von c erklärt den Knick im Verlauf der Gitterkonstanten a auf der Diopsid-Seite (Abb.3). Der Einbau von CATS-Komponente im fat-Mischkristall (FTS - CATS) bewirkt ein Schrumpfen sowohl der Oktaeder als auch der Tetraeder (Al für Fe^{+3}). Dies schlägt sich in einer sehr starken Abnahme der Größe a um $0,03 \text{ \AA}$ pro 10 Gew.% $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ (Abb.2) nieder.

Gitterkonstante b: Parallel b verlaufen Schichten miteinander verknüpfter, sechsfach koordinierter ($\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe}^{+3}$)-Ionen (M_1) und achtfach koordinierter Ca-Ionen (M_2). M_2 -Plätze haben, da kein Austausch stattfindet, keinen Einfluß, so daß der Wert von b nur von den Bindungsabständen innerhalb der Oktaeder abhängt.

Im Bereich der Konode Di - CATS (Abb.3) besetzt das, gegenüber Mg wesentlich kleinere, Al-Ion die sechsfach koordinierten Gitterplätze. Dies bewirkt eine lineare Abnahme von b um $0,027 \text{ \AA}$ pro 10 Gew.% CATS. Die geringste Abnahme von b besteht entlang der Konode Di - FTS (Huckenholtz et al., 1969). Die Variation der Gitterkonstanten b entlang der Konode FTS - CATS (Abb.2) weist im Bereich $\text{CATS}_{50} - \text{CATS}_{60}$ eine deutliche Änderung der Steigung auf. Dies kann ein Hinweis auf eine ungleichmäßige Verteilung von Fe^{+3} und Al auf den Oktaederplätzen sein. Auf der FTS-Seite nimmt b nur wenig ab, was bedeuten könnte, daß mit zunehmendem CATS-Gehalt Fe^{+3} bevorzugt auf den Oktaederplätzen verbleibt, und Al dafür vermehrt Fe^{+3} in den Tetraedern vertritt. Mit weiterem Anstieg der CATS-Komponente müßte sodann Al auch Fe^{+3} auf den Oktaederplätzen ersetzen, da die Austauschmöglichkeiten auf den Tetraederplätzen nahezu erschöpft wären. Dies bedingt die raschere Abnahme von b.

Gitterkonstante c: Die c-Richtung wird von SiO_4 -Tetraederketten beherrscht. Desweiteren verlaufen Oktaederketten in c. Bestimmt wird die Größe von c in erster Linie von den Si - O Abständen innerhalb der Tetraeder. Eine Beeinflussung erfolgt aber

nach über die Bindungsabstände innerhalb der Oktaeder, wie es sich am Beispiel des Johannsenit ($\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$) im Vergleich zum Diopsid zeigt. Der Ersatz von Mn^{+2} für Mg läßt c um 0,045 auf 5,293 Å ansteigen, obwohl auf den Tetraederplätzen kein Kationen-austausch stattfindet (Fred & Peacor, 1967).

Für Fassait-Mischkristalle der Fläche Di - FTS - CATS bedeutet dies, daß die Substitution von Al , Fe^{+3} für $\text{Mg} + \text{Si}$ auf die Größe von c einen unterschiedlichen Einfluß ausübt. Der Zunahme von c durch Aufweitung der Tetraeder ($\text{Al}, \text{Fe}^{+3}$ für Si) steht der schrumpfende Effekt der Oktaeder ($\text{Al}, \text{Fe}^{+3}$ für Mg) gegenüber. Die resultierende Größe von c wird dabei ganz wesentlich von den Bindungsabständen innerhalb der Tetraeder beeinflusst.

Entlang der Konode Di - FTS vertreten Fe^{+3} -Ionen Si auf vierfach koordinierten Gitterplätzen. Dies bedingt eine lineare Zunahme von c um 0,019 Å pro 10 Gew.% FTS-Komponente (Huckenholz et al., 1969). Der Schrumpfungseffekt der Oktaeder, verursacht durch den Ersatz von Fe^{+3} für das größere Mg -Ion, tritt demgegenüber zurück. Die entgegengerichtete Wirkung auf die Ausdehnung von c kann eine Erklärung für die auf 33 Gew.% bzw. 28 Mol% beschränkte Mischbarkeit sein. Für den Grenzmischkristall $\text{Di}_{67}\text{FTS}_{33}$ beträgt der mittlere Ionenradius auf den Oktaederplätzen $\text{Mg}_{0,33}, \text{Fe}_{0,28}^{+3} = 0,699$ Å und auf den Tetraederplätzen $\text{Si}_{0,71} + \text{Fe}_{0,28}^{+3} = 0,324$ Å.

Entlang der Konode Di - CATS (abb.3) wird die Änderung der Gitterkonstante c durch eine Kurve festgelegt. Im Bereich $\text{Di}_{100} - \text{Di}_{75}\text{CATS}_{25}$ steigt c um 0,01 Å pro 10 Gew.% CATS an. Im weiteren Verlauf nimmt die Steigung der Kurve ab und erreicht bei etwa $\text{Di}_{25}\text{CATS}_{75}$ ihr Maximum mit $c = 5,287$ Å. Bis zur Endzusammensetzung CATS_{100} verringert sich c sodann um 0,009 auf 5,278 Å (Hays, 1965). Dieses Verhalten von c steht im Widerspruch zu einem erwarteten $\pm$ linearen Anstieg. Annähernd lineare Änderung von c ist nur im Intervall $\text{Di}_{100} - \text{Di}_{75}\text{CATS}_{25}$ zu finden. Innerhalb dieses Bereiches sind Mischkristalle bei 1 atm stabil.

Eine Erweiterung der Mischkristalle in Richtung $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ ist nur bei gekoppelter Druck- und Temperaturerhöhung möglich. Druckerhöhung fördert den Ersatz von Mg durch das kleinere Al-Ion, und Temperaturerhöhung ermöglicht die Aufweitung der Tetraeder, so daß Al Si-Ionen ersetzen kann (Okamura et al., 1974).

Entlang der Konode FTS - CATS nimmt die Größe von c in Richtung CATS ab (Abb.2). Dies beruht auf dem Austausch von Al für das größere Fe^{+3} -Ion auf den vierfach koordinierten Gitterplätzen. Im Bereich $\text{FTS}_{20}\text{CATS}_{80}$ - CATS_{100} verstärkt sich die Abnahme von c. Innerhalb dieses Bereiches liegt bei 1 atm keine Mischbarkeit vor, und auch bei Drucken bis 5,0 kb konnte keine Erweiterung der Mischreihe beobachtet werden. Offensichtlich schließt sich die Mischungslücke erst im Temperatur- und Druckbereich der CATS-Stabilität.

Monokliner Winkel β : Die Größe des monoklinen Winkels β wird im wesentlichen durch die Besetzung der achtfach koordinierten M_2 -Gitterplätze festgelegt (Whittaker, 1960). Innerhalb des cpx-Stabilitätsfeldes Di - FTS - CATS nimmt jedoch stets Ca die M_2 -Plätze ein, so daß die Änderung des Winkels β ($105,87$ - $106,16^\circ$) auf die unterschiedliche Besetzung der M_1 -Plätze zurückzuführen ist. Mit abnehmenden Bindungsabständen innerhalb der Oktaeder steigt β an. Dies wird deutlich an dem sehr schwachen Anstieg von β entlang der Konode Di - FTS (Huckenholtz et al., 1969). Entlang der Konoden Di - CATS und FTS - CATS dagegen ist ein deutlicher Anstieg zu verzeichnen (Abb. 3 und 2). Cpx-Mischkristalle auf der CATS-Seite, die nur bei höheren Drucken stabil sind, zeigen in Bezug auf β ein abweichendes Verhalten. Bei ihnen steigt der monokline Winkel nur geringfügig an und nimmt ganz auf der Cats-Seite sogar wieder ab (Abb.3).

Zellvolumen V: Die Größe von V steigt entlang der Randkonode Di - FTS linear an, während sie entlang der Konoden Di - CATS und FTS - CATS linear abnimmt. Abb.4 zeigt, daß V im Fassait-Stabilitätsfeld praktisch nur vom Fe^{+3}/Al -Verhältnis festgelegt wird. Der Austausch von Fe^{+3}/Al für Mg besitzt lediglich einen

geringfügigen Einfluß auf das Zellvolumen. Somit liegt das Maximum von V auf der FTS-Seite, und das Minimum wird bei CATS erreicht.

Mit Hilfe der Diagramme in Abb.4 ist es möglich den Chemismus ternärer Fassaite der Fläche $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaFe}_2^{+3}\text{SiO}_6 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ durch Gitterkonstantenmessungen festzulegen. Für die Bestimmung der Zusammensetzung eignen sich die Schnittpunkte folgender Gitterkonstanten: a/b , a/c , b/c , b/B , b/V , c/B und c/V .

Granat: Die bei den Experimenten gebildeten Granate gehören entweder der Reihe Andradit - Grossular oder der Reihe Grossular - Pyrop an. Mikroskopisch ist gar_{ss} von den anderen Phasen durch seine Isotropie, Eigengestalt und hohe Lichtbrechung gut zu unterscheiden. Bei Mineralparagenesen mit Spinell hebt er sich vom Hercynit (FeAl_2O_6) durch seine mangelnde Eigenfarbe (Grossular-reich) ab, während seine Unterscheidung vom eigentlichen Spinell (MgAl_2O_4) mikroskopisch Schwierigkeiten bereitet.

Granat-Mischkristalle der Reihe Andradit - Grossular weisen im untersuchten Druck- und Temperaturbereich, soweit keine thermisch bedingte Einschränkung vorliegt, lückenlose Mischbarkeit auf.

Der Chemismus der Granatmischkristalle wurde anhand der Gitterkonstante (Huckenholz et al., 1974) ermittelt. Für die Berechnung der Gitterkonstanten (Mittelwert) wurden im Bereich $2\theta = 29-80^\circ$, soweit möglich, die Reflexe (400), (420), (422), (510), (521), (611), (444), (640), (642), (800), (840), (842) und (664) herangezogen.

Mischkristalle der Reihe Grossular - Pyrop bilden sich entlang der Fonde Di - CATS. Für den untersuchten Druck- und Temperaturbereich konnte ein Einbau von max. 5 Gew.% Pyrop im Grossular (Bestimmung nach Winchell, 1958) ermittelt werden.

Melilith-Gruppe: Melilith-Mischkristalle (mel) der Reihe Gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) - Äkermanit ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) treten in Phasenassoziationen entlang der Konode Di - CATS auf. Die Zusammensetzung der Mischkristalle wurde mittels des Reflexes (211) bestimmt (de Neufville & Schairer, 1962). Tritt Fe^{+3} hinzu, wie im System $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, so ist Mischkristallbildung in Richtung Ferri-Gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2^{+3}\text{SiO}_7$) möglich. W. D. Ott. (pers. Mitteilung) fand bei 1 atm und 1400°C Mischkristallbildung im Bereich Gehlenit - $\text{Gehlenit}_{50}\text{Ferri-Gehlenit}_{50}$. Die Änderung der Gitterkonstanten von geh_{ss} (Tab.VIII) der Phasenassoziation an + $\text{geh}_{\text{ss}} + \text{CA}_6\text{ss}$ (Konode FTS - CATS) ist gegenüber den Angaben für reinen Gehlenit (ASTM-Kartei) geringfügig. Nach den Ergebnissen (Gitterkonstanten) von W.D. Ott kommt maximal ein Einbau von 10 Gew.% Ferri-Gehlenit in Betracht. Optisch ist sowohl mel_{ss} als auch geh_{ss} durch niedrige Doppelbrechung gekennzeichnet. Die Lichtbrechung liegt nahe der von α -Bromnaphtalin.

Entlang der Konode FTS - CATS war in Liquidusparagenesen neben Anorthit stets Gehlenit vertreten. Wurde die Probe jedoch für kurze Zeit erst auf Temperaturen gehalten, bei denen die Phasenassoziation $\text{L} + \text{X}_{\text{ss}} + \text{CA}_6\text{ss}$ bzw. $\text{L} + \text{CA}_6\text{ss}$ stabil ist und danach auf Versuchstemperatur abgekühlt, so kristallisierte zwar Anorthit, aber kein Gehlenit mehr aus.

Im Subsolidusbereich koexistiert geh_{ss} stets mit Anorthit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Aufgrund der innigen Verwachsungen mit Gehlenit bereitet die mikroskopische Identifizierung Schwierigkeiten. In Koexistenz mit Schmelze ist Anorthit an seiner Zwillingslamellierung und niedrigen Lichtbrechung erkennbar.

Spinell-Gruppe: Spinell im eigentlichen Sinn (MgAl_2O_4) bildet sich in Mehrphasenassoziationen entlang der Konode Di - CATS. Durch Isotropie und hohe Lichtbrechung ist er optisch charakterisiert und unterscheidet sich damit, abgesehen vom Grossular, von den übrigen Phasen. Gegenüber Grossular, der nur eine mäßig höhere Lichtbrechung aufweist, ist Spinell durch seine okta-

edrische Tracht gekennzeichnet. Eine eindeutige mikroskopische Trennung bereitet Schwierigkeiten.

Im System $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ bilden sich bei einer durch NNO kontrollierten Sauerstoffugazität Magnetitmischkristalle $((\text{Fe}^{+3}, \text{Al})_2\text{Fe}^{+2}\text{O}_4)$ und Hercynitmischkristalle $((\text{Al}, \text{Fe}^{+3})_2\text{Fe}^{+2}\text{O}_4)$ aus. Optisch zeichnen sich Magnetit durch Lichtundurchlässigkeit und Hercynit durch intensiv grüne Eigenfärbung aus. Die Bestimmung des Chemismus der Mischkristalle erfolgte röntgenographisch nach Angaben von Turnock & Eugster (1962). Oberhalb $860^\circ\text{C}/1,0 \text{ kb}$ besteht zwischen Magnetit und Hercynit lückenlose Mischbarkeit ($= \text{sp}_{\text{ss}} (\text{Fe}^{+3}, \text{Al})_2\text{Fe}^{+2}\text{O}_4$) (Turnock & Eugster, 1962). Die Anwesenheit von Magnetit in der Phasenassoziation ist bereits an einer Schwarz- bis Graufärbung der Probe erkennbar.

Hämatitmischkristall $((\text{Fe}^{+3}, \text{Al})_2\text{O}_3)$ bildet bevorzugt tafelige Kristalle mit hexagonalen Umrissen. Seine Farbe schwankt zwischen dunkelrot und leuchtend kirschrot bei dünnen Plättchen und läßt ihn damit mikroskopisch deutlich hervortreten. Korundmischkristall $((\text{Al}, \text{Fe}^{+3})_2\text{O}_3)$ ist optisch durch hohe Lichtbrechung, mittlere Doppelbrechung und gerade Auslöschung charakterisiert. Bei hydrischen Versuchen sind die Kristalle meistens gut ausgebildet und zeigen tonnenförmige Gestalt. Anhydrisch bildet sich Korund metastabil bei der Zusammensetzung CATS_{100} im Subsolidusbereich und in Koexistenz mit Schmelze. Wurden die Proben zunächst auf über 1500°C erhitzt und erst dann auf der jeweiligen Versuchstemperatur gehalten, so bildete sich neben Korund CA_6 aus. Enthält das Ausgangsmaterial auch nur geringe Mengen Eisen, so ist stets CA_6 stabile Phase.

Hämatit und Korund sind nur begrenzt mischbar. Die Bestimmung des Chemismus der Mischkristalle wurde nach Muan & Somiya (1959) mittels des Reflexes (116) vorgenommen.

Hibonitmischkristall $= \text{CA}_{6 \text{ ss}} (\text{Ca}(\text{Al}, \text{Fe}^{+3})_{12}\text{O}_{19})$ tritt nur bei anhydrischen Experimenten auf. Im Subsolidusbereich bei Temperaturen unterhalb 1200°C war sowohl eine mikroskopische als auch röntgenographische Bestimmung nicht möglich. Erst oberhalb

1200 °C konnten röntgenographisch Hibonit-Reflexe eindeutig identifiziert werden. Als Liquidusphase bildet Hibonit tafelige hexagonale Kristalle, die mit zunehmendem Eisengehalt des Ausgangsmaterials gelbe bis braune Eigenfarbe zeigen. Die Färbung weist auf Eisen-Aufnahme hin, was mit den Angaben von Brisi (1954) im Einklang steht. Gitterkonstantenmessungen (Tab. VIII) bestätigen den Einbau von Fe^{+3} in CA_6 .

Wollastonit (CaSiO_3) koexistiert in anhydrischen Subsolidusparagenesen mit $\text{hem}_{\text{ss}} + \text{gar}_{\text{ss}}$, fat_{ss} und $\text{fat}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{geh}_{\text{ss}}$. Bei hydrischen Experimenten tritt Wollastonit zusammen mit mt_{ss} und $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{mt}_{\text{ss}}$ auf. Optisch zeichnet sich Wollastonit durch seine stengelige Gestalt und geringe Auslöschungsschiefe parallel b aus. In Paragenesen mit Anorthit und Gehlenit ist eine Identifizierung aufgrund der innigen Verwachsungen erschwert.

Forsterit (Mg_2SiO_4) ist mikroskopisch an seiner hohen Licht- und Doppelbrechung und an der geraden Auslöschung erkennbar. Bei anhydrischen Experimenten erfolgte die Identifizierung röntgenographisch. Forsterit bildet sich in Mehrphasenassoziationen entlang der Konode $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{MgAl}_2\text{SiO}_6$.

X-Phase, ($\sim 2\text{CaO} \cdot 4(\text{Fe}^{+3}, \text{Al})_2\text{O}_3\text{SiO}_2$) von Hijikata & Onuma (1969) erstmals beschrieben und von Springer (1973) formelmäßig bestimmt, tritt nur oberhalb ca. 1250 °C entlang der Konode FTS - CATS auf. Röntgenographische Untersuchungen (Tab. VIII) zeigen eine Änderung der d-Werte in Abhängigkeit vom Ausgangsmaterial. Dies wird im wesentlichen auf den Austausch von Al für Fe^{+3} zurückzuführen sein.

Schmelze: Das erste Auftreten von Schmelze - mikroskopisch schwer zu bestimmen - zeigt sich an der glasglänzenden Oberfläche der Probe nach dem Abschrecken. Größere Mengen an Schmelze sind optisch eindeutig an Isotropie und muscheligen Bruch erkennbar. Die Farbe der Schmelze (Konode FTS - CATS) variiert zwischen rotbraun bei der Bauschzusammensetzung $\text{FTS}_{40}\text{CATS}_{60}$ und farblos bei der Endzusammensetzung $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$.

C. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

1. Das (quaternäre) System $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$

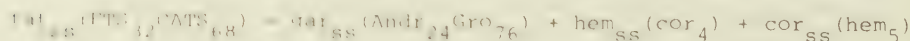
Experimentelle Arbeiten im System $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ befassen sich mit der Stabilität von Grossular (Yoder, 1950; Roy & Roy, 1957; Boettcher, 1970 und Huckenholz et al., 1975) und Andradit (Huckenholz et al., 1969; Huckenholz & Yoder, 1971; Gustafson, 1974). Huckenholz et al. (1974) setzten sich mit der Mischreihe FTS - CATS und der Fe^{+3}/Al -Verteilung der Phasenassoziation $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{fat}_{\text{ss}}$ auseinander. Im System $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ liegen von Muan & Somiya (1959) Daten über die Konode Hämatit - Korund vor.

1. Die Konode $\text{CaFe}_2^{+3}\text{SiO}_6$ (FTS) - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ (CATS)

bei Atmosphärendruck

Die von Huckenholz et al. (1974) auf der FTS-Seite bereits vorgetragene Verteilung der Konode wurde bis zur Endzusammensetzung CATS_{100} fortgeführt. Aufgrund der gewonnenen experimentellen Daten im Bereich $\text{FTS}_{40}\text{CATS}_{60} - \text{CATS}_{100}$ und der Ergebnisse von Huckenholz et al. (1974), konnte der T - X Schnitt bei 1 atm ergänzt werden (Abb.5). Zur Darstellung sämtlicher auftretender Phasen entlang der Konode ist das Vierkomponentensystem $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ausreichend.

Die untere Stabilität der fat-Mischkristalle - aus hydrischen Versuchen extrapoliert - endet bei $592^\circ\text{C}/1\text{ atm}$. Unterhalb dieser Temperatur zerfällt fat_{ss} nach der univarianten Reaktion:



Von $\text{fat}_{\text{ss}} (\text{FTS}_{32}\text{CATS}_{68})$ ausgehend, gewinnt das fat-Mischkristallfeld auf der FTS-Seite mit steigender Temperatur rasch an Ausdehnung (Abb.5). Bei 1178°C ist die maximale Löslichkeit von

$\text{CaFe}^{+3}_2\text{SiO}_6$ im fat-Mischkristall mit $\text{FTS}_{72}\text{CATS}_{22}$ erreicht (Huckenholz et al., 1974). Innerhalb des Temperaturbereiches $592^\circ - 1178^\circ \text{C}$ koexistiert der fat-Grenzmischkristall mit $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{hem}_{\text{ss}}$. Zwischen 1178°C und 1203°C bildet $\text{fat}_{\text{ss}}(\text{FTS}_{72}\text{CATS}_{22})$ eine Phasenassoziation mit $\text{hem}_{\text{ss}} + \text{pwo}$, da bei 1178°C die univariante Reaktion: $\text{gar}_{\text{ss}}(\text{and}_{98}\text{gro}_2) = \text{pwo} + \text{hem}_{\text{ss}}$ ansetzt (Huckenholz et al., 1974). Oberhalb 1203°C nimmt der Stabilitätsbereich der fat-Mischkristalle rasch ab. Bei 1294°C ist der thermisch stabilste $\text{fat}_{\text{ss}}(\text{FTS}_{54}\text{CATS}_{46})$ erreicht, der inkongruent zu $\text{hem}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{X}_{\text{ss}} + \text{L}$ zerfällt (Huckenholz et al., 1974). Dieser Mischkristall enthält nur geringfügig mehr CATS-Komponente als der Ideal-fat $\text{CaAlFe}^{+3}_2\text{SiO}_6$. Entlang der Soliduskurve im Temperaturintervall $1203^\circ - 1294^\circ \text{C}$ koexistiert der fat-Grenzmischkristall mit $\text{hem}_{\text{ss}} + \text{L}$.

Auf der CATS-Seite nimmt die Ausdehnung des fat-Mischkristallfeldes beim Überschreiten der unteren Stabilität nur geringfügig um 10 Gew.% $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ auf $\text{fat}_{\text{ss}}(\text{FTS}_{22}\text{CATS}_{78})$ zu. Dieser Grenzmischkristall wird bei $720^\circ \text{C}/1 \text{ atm}$ stabil. Bei dieser Temperatur setzt die Reaktion $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{cor} = \text{fat}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{geh}_{\text{ss}}$ an, die für das Randsystem $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ zu $\text{gro} + \text{cor} = \text{an} + \text{geh}$ degeneriert (Huckenholz et al., 1975).

Weiterer Temperaturanstieg zeigt keinen Einfluß auf die fat_{ss} -Stabilität. erst oberhalb 1050°C ist eine deutliche Reduzierung der CATS-Komponente zu verzeichnen. Das fat-Mischkristallfeld weicht bei 1287°C bis auf $\text{fat}_{\text{ss}}(\text{FTS}_{40}\text{CATS}_{60})$ zurück. Entlang der Soliduskurve im Intervall $1287^\circ - 1294^\circ \text{C}$ (thermisch stabilster fat_{ss}) koexistiert der fat-Grenzmischkristall mit $\text{an} + \text{X}_{\text{ss}} + \text{L}$.

Im Bereich $720^\circ - 1294^\circ \text{C}$ ist analog der FTS-Seite ($\text{hem}_{\text{ss}} + \text{gar}_{\text{ss}} + \text{fat}_{\text{ss}}$) die Phasenassoziation $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{fat}_{\text{ss}} + \text{cor}_{\text{ss}}$ stabil. Wird die Stabilität von $\text{gro} + \text{cor}$ ($\text{gro} + \text{cor} = \text{an} + \text{geh}$) überschritten, so treten neben $\text{fat}_{\text{ss}}(\text{FTS}_{22}\text{CATS}_{78})$ $\text{geh}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{cor}_{\text{ss}}$ bzw. Ca_6ss als zusätzliche Phasen. Die experimentell ermittelte

Phasengrenze zwischen dem Feld fat_{ss} und der Phasenassoziation $\text{fat}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{geh}_{\text{ss}} + \text{CA}_6 \text{ ss}$ wurde mit Hilfe von Gitterkonstantenmessungen im Vierphasenvolumen $\text{fat}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{geh}_{\text{ss}} + \text{CA}_6 \text{ ss}$ bei 1050° , 1100° und 1200°C ermittelt (Tab. VII). Sie stehen in Einklang mit dem experimentellen Befund.

Die Phasengrenze zwischen den Phasenassoziationen $\text{fat}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{geh}_{\text{ss}} + \text{CA}_6 \text{ ss}$ und $\text{fat}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{geh}_{\text{ss}} + \text{X}_{\text{ss}}$ konnte auf etwa 1260°C festgelegt werden. Aufgrund inniger Verwachsungen von $\text{CA}_6 \text{ ss}$ und X_{ss} mit an und geh_{ss} , sowie des geringen prozentualen Anteils der Phasen $\text{CA}_6 \text{ ss}$ und X_{ss} war eine exakte Lokalisierung der Phasengrenze im T - X Diagramm (gestrichelt) nicht möglich.

Im Bereich der Bauschzusammensetzungen $\text{FTS}_{22}\text{CATS}_{78}$ - $\text{FTS}_4\text{CATS}_{96}$ sind bei 1000°C die Phasenassoziation $\text{fat}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{geh}_{\text{ss}} + \text{CA}_6 \text{ ss}$ und im Intervall bis zur Endzusammensetzung $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ die Phasenassoziation $\text{an} + \text{geh} + \text{CA}_6$ stabil. Dies verlangt den Einbau von Fe^{+3} in die Phasen Gehlenit, Anorthit und/oder CA_6 ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$). Huckenholz et al. (1974) vermuteten, daß vor allem Gehlenit Fe^{+3} in sein Gitter einbaut (Mischreihe Gehlenit - Ferri-Gehlenit). Messungen der d-Werte von Gehlenit und CA_6 im Feld $\text{an} + \text{geh} + \text{CA}_6$ zeigten jedoch, daß der wesentliche Anteil des dreiwertigen Eisens im $\text{CA}_6 \text{ ss}$ Platz findet. Mit zunehmender Temperatur vermag $\text{CA}_6 \text{ ss}$ beträchtliche Anteile Fe^{+3} in sein Gitter aufzunehmen. Dies erklärt die weite Ausdehnung des Feldes $\text{an} + \text{geh}_{\text{ss}} + \text{CA}_6 \text{ ss}$ bis zur Bauschzusammensetzung $\text{FTS}_{26}\text{CATS}_{74}$ bei 1287°C . Weist die Ausgangszusammensetzung noch höhere FTS- bzw. Fe^{+3} -Gehalte auf, so tritt die Phase X_{ss} anstelle von $\text{CA}_6 \text{ ss}$.

Die Endzusammensetzung $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ kristallisierte bei 1050°C nach einem Tag zu hexagonalen CATS (= H-CATS) (Kirkpatrick & Steele, 1973) und Spuren von $\text{an} + \text{geh}$ aus. Nach einigen Tagen nahm der Anteil von $\text{an} + \text{geh} + \text{CA}_6$ deutlich auf Kosten von H-CATS zu. Nach 80 Tagen konnte sowohl mikroskopisch als auch röntgenographisch kein H-CATS mehr festgestellt werden.

H-CATS ist, wie Kirkpatrick & Steele (1973) bereits vermuteten, die metastabile Phase der Bauschzusammensetzung $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$.

Fat-Mischkristalle sind bei Atmosphärendruck im Temperaturintervall $592^\circ - 1294^\circ \text{C}$ stabil. Ihre kompositionelle Ausdehnung variiert zwischen $\text{FTS}_{78}\text{CATS}_{22} - \text{FTS}_{22}\text{CATS}_{78}$. Diese maximale Ausdehnung über 56 Gew.% wird isotherm allerdings nicht erreicht.

Die Liquidusbeziehungen auf der FTS-Seite sind bei Huckenholz et al. (1974) erläutert. Auf der CATS-Seite liegt bei $1287^\circ \pm 3^\circ \text{C}$ ein quaternäres invariantes Gleichgewicht vor. Bei dieser Temperatur reagieren $\text{fat}_{\text{ss}} + \text{geh}_{\text{ss}}$ der Phasenassoziation $\text{fat}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{geh}_{\text{ss}} + \text{X}_{\text{ss}}$ zu fat_{ss} (FTS-Reicher) + $\text{an} + \text{X}_{\text{ss}} + \text{L}$. Diese Reaktion läuft im Bereich $\text{FTS}_{40}\text{CATS}_{60} - \text{FTS}_{26}\text{CATS}_{74}$ ab. Von da an steigt die Soliduskurve bis zur Endzusammensetzung CATS_{100} auf 1360°C an. Dieser Wert, sowie die übrigen Temperaturangaben der Zusammensetzung CATS_{100} , stehen im Einklang mit den Daten von Schairer & Yoder (1969). Entlang der Soliduskurve reagiert geh_{ss} aus den Phasenassoziationen $\text{an} + \text{geh}_{\text{ss}} + \text{X}_{\text{ss}}$ und $\text{an} + \text{geh}_{\text{ss}} + \text{CA}_6 \text{ss}$ zu Schmelze. Dies bedeutet, daß die Zusammensetzung der ersten gebildeten Schmelze dem jeweiligen Gehlenit-Mischkristall entspricht. Gehlenit_{ss} tritt im gesamten Schnitt nicht als Liquidusphase auf.

Auf der CATS-Seite liegen folgende Liquidusparagenesen vor:

Intervall	Phasenassoziation
$(\text{FTS}_{40}\text{CATS}_{60} - \text{FTS}_{26}\text{CATS}_{74})$	$\text{L} + \text{fat}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{X}_{\text{ss}}$
$(\text{FTS}_{26}\text{CATS}_{74} - \text{FTS}_{21}\text{CATS}_{79})$	$\text{L} + \text{an} + \text{X}_{\text{ss}}$
$(\text{FTS}_{21}\text{CATS}_{79})$	$\text{L} + \text{an} + \text{X}_{\text{ss}} + \text{CA}_6 \text{ss}$
$(\text{FTS}_{21}\text{CATS}_{79} - \text{CATS}_{100})$	$\text{L} + \text{an} + \text{CA}_6 \text{ss}$
$(\text{FTS}_{51,5}\text{CATS}_{49,5} - \text{FTS}_{28}\text{CATS}_{72})$	$\text{L} + \text{X}_{\text{ss}} + \text{CA}_6 \text{ss}$
$(\text{FTS}_{46,5}\text{CATS}_{53,5} - \text{CATS}_{100})$	$\text{L} + \text{CA}_6 \text{ss}$

Im Temperaturintervall $1287^\circ - 1294^\circ \text{C}$ (thermisch stabilster fat_{ss}) verschwindet fat-Mischkristall aus der Liquiduspara-

genese. Der Stabilitätsbereich von CA_6_{ss} wird im Subsolidusbereich ab der Zusammensetzung $FTS_{21}CATS_{79}$ und der Temperatur $1260^{\circ}C$ durch X_{ss} begrenzt. Mit dem ersten Auftreten von Schmelze bei $(FTS_{21}CATS_{79})$ erweitert sich der Stabilitätsbereich von CA_6_{ss} bis zur Zusammensetzung $FTS_{50}CATS_{50}$ bei $1320^{\circ}C$. Dies bedeutet, daß im Bereich $FTS_{50}CATS_{50} - FTS_{21}CATS_{79}$ mit steigender Temperatur zur Phasenassoziation $L + an + X_{ss} CA_6_{ss}$ neu hinzutritt.

Anorthit verschwindet aus den Liquidusparagenesen im Temperaturintervall $1320^{\circ} - 1395^{\circ}C$. Primäre Schmelzphase ist CA_6_{ss} im Bereich $FTS_{46,5}CATS_{53,5} - CATS_{100}$ zwischen den Temperaturen $1324^{\circ} - 1560^{\circ}C$.

2. Die Konode $CaFe_2^{+3}SiO_6$ (FTS) - $CaAl_2SiO_6$ (CATS)

im Druckbereich $P_{H_2O + O_2} = 0,5 - 5,0 \text{ kb}$

Die experimentelle Bearbeitung der Konode FTS - CATS bei 1 atm belegt Mischkristallbildung im Bereich $FTS_{78}CATS_{22} - FTS_{22}CATS_{78}$. Die Ausdehnung der isobaren Mischreihe ist temperaturabhängig. Über das Verhalten der Mischreihe in Abhängigkeit vom Druck (oxyhydrisch) liegen bisher keine experimentellen Daten vor. Bekannt ist lediglich der Stabilitätsbereich der Endzusammensetzung CAT_{100} (Hays, 1965).

Die vorliegende Untersuchung umfaßt Drucke (oxyhydrisch) bis 5,0 kb bei Temperaturen zwischen 600° und $1000^{\circ}C$. Die kritischen Versuchsergebnisse sind in Tab. II zusammengefaßt. Abb.6 zeigt die T - X Schnitte bei 0,5, 2,0 und 5,0 kb.

Gegenüber dem T - X Schnitt bei 1 atm (Abb.5) zeigt sich, bei Temperaturen bis $1000^{\circ}C$, keine Änderung der Phasenassoziation. Lediglich auf der CATS-Seite wird Hibonit ($=CA_6$) durch Korund ersetzt.

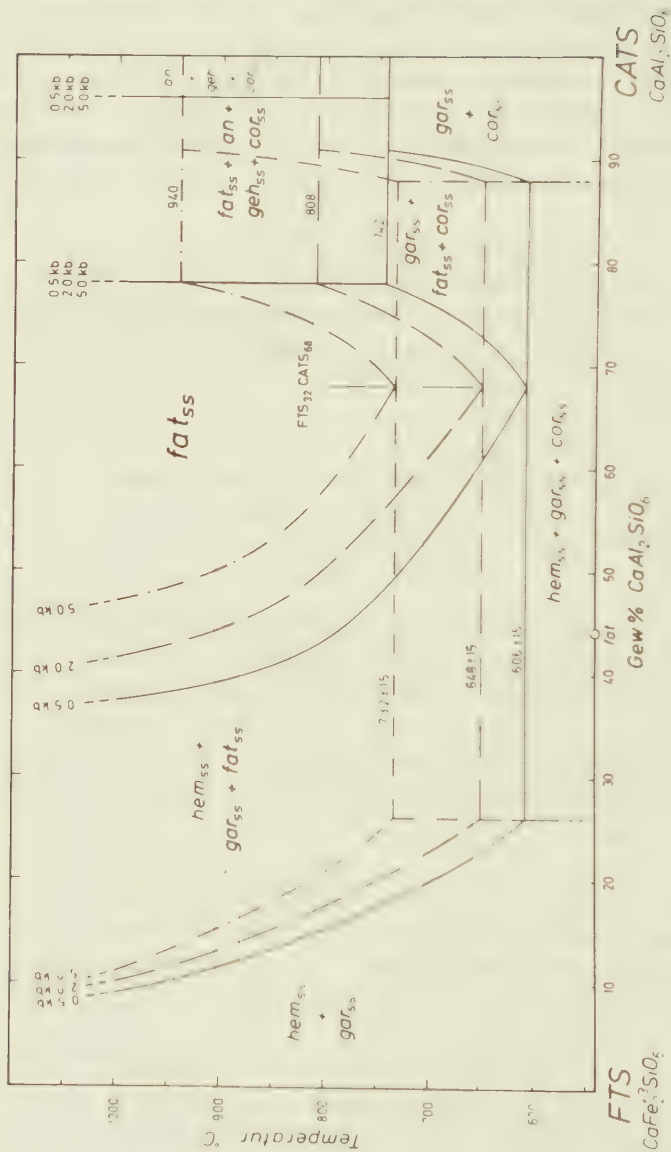


Abb. 6 T - X Schnitt der Konode FTS ($\text{CaFe}_2\text{SiO}_6$) - CATS ($\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$)
 im Temperaturbereich $600^{\circ} - 1000^{\circ}\text{C}$. Abkürzungen s. Tab. I.

Auf der FTS-Seite wird die Ausdehnung des fat-Mischkristallfeldes entscheidend vom Druck beeinflusst. Druckerhöhung schränkt die Löslichkeit der FTS-Komponente im fat-Mischkristall ein (Abb.6). Gleichzeitig bewirkt Druckerhöhung eine Verschiebung der unteren Stabilität von fat_{ss} zu höheren Temperaturen.

Die untere Stabilität von fat-Mischkristall, in Gegenwart von $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, ist durch die univariante Reaktion

$$\text{fat}_{ss} = \text{hem}_{ss} + \text{gar}_{ss} + \text{cor}_{ss} \quad \text{gegeben.}$$

Abb. 7 zeigt die Reaktionskurve im P - T Diagramm. Gitterkonstantenmessungen ergaben für die beteiligten Mischkristalle folgende Zusammensetzungen:

fat_{ss} ($\text{FTS}_{32}\text{CATS}_{68}$), gar_{ss} ($\text{andr}_{24}\text{gro}_{76}$), hem_{ss} (cor_4) und cor_{ss} (hem_5).

Die Zusammensetzung des fat-Mischkristalls ($\text{FTS}_{32}\text{CATS}_{68}$) wurde aus den Werten der fat-Grenzmischkristalle in den Phasenassoziationen $\text{hem}_{ss} + \text{gar}_{ss} + \text{fat}_{ss}$ und $\text{fat}_{ss} + \text{gar}_{ss} + \text{cor}_{ss}$ geometrisch interpoliert. Die Zusammensetzungen der Mischkristalle hem_{ss} , gar_{ss} und cor_{ss} bleiben für alle untersuchten Druck- und Temperaturbedingungen innerhalb der Fehlergrenzen konstant.

Die konstante Zusammensetzung der an der Reaktion beteiligten Mischkristalle fordert einen geradlinigen Verlauf der Reaktionskurve im P - T Diagramm, was durch die experimentellen Befunde belegt wird.

Die untere Stabilität der Reaktion $\text{fat}_{ss} = \text{hem}_{ss} + \text{gar}_{ss} + \text{cor}_{ss}$ in der Fläche $\text{CaSiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ des Systems $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ist durch die Gleichung

$$T (^{\circ}\text{C}) = 592 + 28 P (\text{kb})$$

festgelegt.

Auf der $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ -Seite setzt die Reaktion $\text{gar}_{ss} + \text{cor}_{ss} = \text{an} + \text{geh}_{ss} + \text{fat}_{ss}$ des $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ($-\text{H}_2\text{O}$) Systems an,

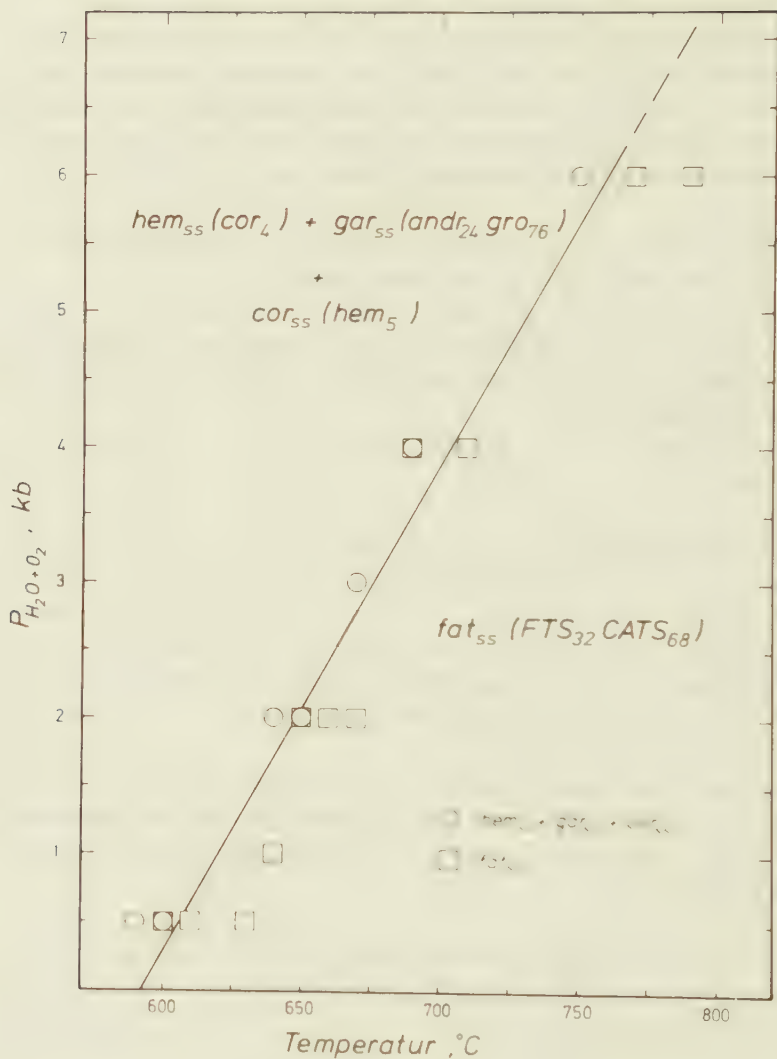


Abb. 7. P - T Diagramm der univarianten Reaktion $hem_{ss} + gar_{ss} + cor_{ss} = fat_{ss}$ (untere Stabilität von fat-Mischkristallen). Die Darstellung gilt für die Bauschzusammensetzung $FTS_{32}CATS_{68}$ des ternären Systems $CaSiO_3 - Fe_2O_3 - Al_2O_3$. Abkürzungen s. Tab. I.

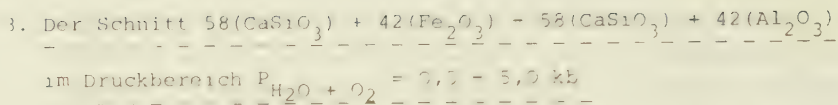
die zu $gro + cor = an + geh$ des $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 (-H_2O)$ Systems (Huckenholz et al., 1975) degeneriert und beim instabil werden der Konode $gro + cor$ zugunsten von $an + geh$ in Aktion tritt. Mit der stabilen Konode $an + geh$ wird der (pseudo-) binäre Schnitt $CaFe_2^{+3}SiO_6 - CaAl_2SiO_6$ des ternären Systems $CaSiO_3 - Fe_2O_3 - Al_2O_3$ quaternär (System $CaO - SiO_2 - Fe_2O_3 - Al_2O_3$).

Bei 1 atm vermag der fat-Grenzmischkristall 78 Gew.% CATS aufzunehmen. Dieser Wert stellt auch für den untersuchten Druck- und Temperaturbereich ein Maximum dar.

Die Mischkristallbildung entlang der Konode $CaFe_2^{+3}SiO_6 - CaAl_2SiO_6$ wird sowohl von der Temperatur als auch vom Druck kontrolliert. Temperaturerhöhung führt im Subsolidusbereich zu einer kompositionellen Erweiterung der Mischkristallreihe - vornehmlich auf der FTS-Seite. Druckerhöhung hingegen bewirkt eine kompositionelle und thermische Einengung des fat-Mischkristallfeldes. Dabei geht die kompositionelle Einengung der Mischreihe auf Kosten der FTS-Komponente.

Die Liquidusbeziehungen der Konode $CaFe_2^{+3}SiO_6 - CaAl_2SiO_6$ bei oxyhydrischen Drucken untersuchte E. Hölzl (unveröffentlichte Daten). Die Ergebnisse zeigen, daß die Soliduskurve zu niedrigeren Temperaturen absinkt. Bei $P_{H_2O + O_2} = 5,0$ kb koexistiert Schmelze oberhalb etwa $1015^\circ C$ auf der FTS-Seite mit $hem_{ss} + fat_{ss}$ und auf der CATS-Seite mit $fat_{ss} + an + geh_{ss}$. Der thermisch stabilste fat-Mischkristall ($FTS_{34}CATS_{66}$) zerfällt bereits bei $1070^\circ C$ (bei 1 atm/ $1294^\circ C$) inkongruent zu $hem_{ss} + cor_{ss} + L$.

Oxyhydrische Druckerhöhung bewirkt somit eine thermische und kompositionelle Einengung des fat-Mischkristallfeldes durch Absenken der Soliduskurve zu niedrigeren Temperaturen bei gleichzeitiger Verschiebung der unteren Stabilität zu höheren Temperaturen.



Die Lage des Schnittes zwischen den Konoden Andradit ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2^+ \text{Si}_3\text{O}_{12}$) - Grossular ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) und FTS ($\text{CaFe}_2^+ \text{SiO}_6$) - CATS ($\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$) (Abb.1) erlaubt Aussagen über koexistierende gar- und fat-Mischkristalle.

Die experimentelle Bearbeitung umfaßt Temperaturen zwischen 600° und 1000 °C im Druckbereich 0,5 - 5,0 kb. Unterhalb 600 °C ist fat-Mischkristall keine stabile Phase, und knapp oberhalb 1000 °C/0,5 kb reagiert gar_{ss} zu $\text{wo} + \text{fat}_{\text{ss}}$. Ein Druckintervall von 5,0 kb wird als ausreichend betrachtet, um eine eventuelle Abhängigkeit der Phasenbeziehungen vom Druck zu ermitteln.

Die kritischen Versuchsergebnisse sind in Tab. II zusammengefaßt. Diese Daten dienen als Grundlage zur Konstruktion der T - X Diagramme bei 0,5, 2,0 und 5,0 kb (Abb.8) sowie von isobar, isothermen Schnitten (Abb.10 - 17). Die Abbildungen stellen aufgrund der Lage des Schnittes zwischen der gar- und fat-Mischreihe eine Projektion dieser Konoden dar.

Abb.8 zeigt das T - X Diagramm bei 0,5 kb. Auf der Fe_2O_3 -Seite ist $\text{hem}_{\text{ss}} + \text{gar}_{\text{ss}}$ stabil. Dieses Feld verjüngt sich mit steigender Temperatur und wird von der Phasenassoziation $\text{hem}_{\text{ss}} + \text{gar}_{\text{ss}} + \text{fat}_{\text{ss}}$ abgelöst. Mit weiter zunehmendem Al_2O_3 -Gehalt der Ausgangszusammensetzung verschwindet hem_{ss} aus der Paragenese, und das Zweiphasenfeld $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{fat}_{\text{ss}}$ wird stabil.

Die untere Begrenzung dieser Phasenassoziation ist durch die univariante Reaktion $\text{hem}_{\text{ss}} + \text{gar}_{\text{ss}} + \text{cor}_{\text{ss}} = \text{fat}_{\text{ss}}$ gegeben (Abb.7). Für 0,5 kb liegt die Reaktionstemperatur bei $606^\circ \pm 15^\circ \text{C}$. Die Ausdehnung des Zweiphasenfeldes $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{fat}_{\text{ss}}$ hängt von der Stabilität der fat-Mischkristallreihe ab. Mit steigender Temperatur erweitert sich die Stabilität der fat-Mischkristallreihe rasch zur FTS-Seite (Kap. C.I.2.). Dies spiegelt sich in der zunehmenden Ausdehnung des Feldes $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{fat}_{\text{ss}}$ zur Fe_2O_3 -Seite hin wider.

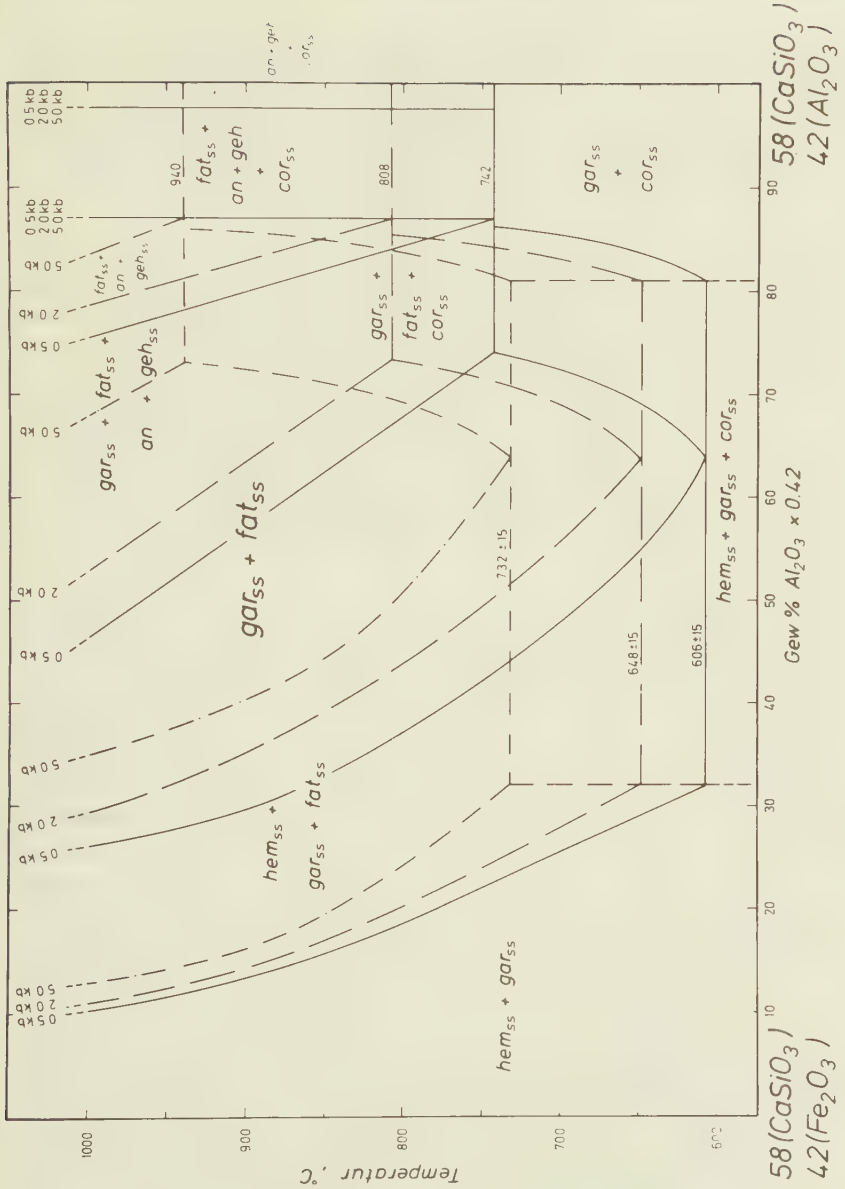


Abb. 8. T - X Schnitt der Konode $58(CaSiO_3) + 42(Fe_2O_3) - 58(CaSiO_3) + 42(Al_2O_3)$ bei — 0,5 kb, — — 2,0 kb und — · — 5,0 kb im Temperaturintervall 600 ° - 1000 °C. Abkürzungen s. Tab. I.

Auf der Al_2O_3 -Seite führt Temperaturerhöhung, entsprechend der fat-Mischkristallreihe, ebenfalls, wenn auch nur geringer, zu einer Erweiterung des Stabilitätsbereiches der Phasenassoziation $\text{gar}_{ss} + \text{fat}_{ss}$. Daran schließen sich analog der Fe_2O_3 -Seite die Felder $\text{gar}_{ss} + \text{fat}_{ss} + \text{cor}$ und $\text{gar}_{ss} + \text{cor}_{ss}$ an.

Bei $742^\circ\text{C}/0,5 \text{ kb}$ setzt die ternäre Reaktion $\text{gro} + \text{cor} = \text{an} + \text{geh}$ der Randkonode an (Huckenholz et al., 1974), die zu $\text{gar}_{ss} + \text{cor}_{ss} = \text{fat}_{ss} + \text{an} + \text{geh}_{ss}$ quaternär erweitert wird. Damit werden auf der Al_2O_3 -Seite oberhalb 742°C die Phasenassoziationen $\text{gar}_{ss} + \text{fat}_{ss} + \text{an} + \text{geh}_{ss}$, $\text{fat}_{ss} + \text{an} + \text{geh}_{ss}$, $\text{fat}_{ss} + \text{an} + \text{geh} + \text{cor}_{ss}$ und $\text{an} + \text{geh} + \text{cor}_{ss}$ stabil. Mit dem Auftreten von Anorthit und Gehlenit müssen CaO und SiO_2 als getrennte Komponenten betrachtet werden. Der untersuchte Schnitt tritt damit aus der ternären Fläche $\text{CaSiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ in das quaternäre System $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Bei der Zusammensetzung $58(\text{CaSiO}_3) + 3,46(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 36,54(\text{Al}_2\text{O}_3)$ trennt oberhalb $742^\circ\text{C}/0,5 \text{ kb}$ die Fläche $\text{fat}_{ss}(\text{FTS}_{22}\text{CATS}_{-8}) + \text{an} + \text{geh}$ die Phasenassoziationen $\text{gar}_{ss} + \text{fat}_{ss}(\text{FTS}_{22}\text{CATS}_{-8}) + \text{an} + \text{geh}$ und $\text{fat}_{ss}(\text{FTS}_{22}\text{CATS}_{-8}) + \text{an} + \text{geh} + \text{cor}_{ss}$. Mit steigender Temperatur verschiebt sich der Grenzmischkristall $\text{fat}_{ss}(\text{FTS}_{22}\text{CATS}_{-8})$ der Phasenassoziation $\text{gar}_{ss} + \text{fat}_{ss} + \text{an} + \text{geh}_{ss}$ in Richtung FTS-Komponente. Im T-X Diagramm (Abb.8) schlägt sich dies mit zunehmender Temperatur in einer kompositiellen Erweiterung des Feldes $\text{fat}_{ss} + \text{an} + \text{geh}_{ss}$ nieder. Ursächlich damit verbunden ist die Ausdehnung des Vierphasenvolumens $\text{gar}_{ss} + \text{fat}_{ss} + \text{an} + \text{geh}_{ss}$ auf Kosten der Phasenassoziation $\text{gar}_{ss} + \text{fat}_{ss}$. Der äußerste Bereich auf der Al_2O_3 -Seite wird durch das Feld $\text{an} + \text{geh} + \text{cor}_{ss}$ abgedeckt.

Die T - X Schnitte bei $P_{\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2} = 2,0$ und $5,0 \text{ kb}$ zeigen gegenüber $0,5 \text{ kb}$ keine wesentliche Änderung in den Phasenbeziehungen. betroffen sind lediglich die univarianten Reaktionen $\text{hem}_{ss} + \text{gar}_{ss} + \text{cor}_{ss} = \text{fat}_{ss}$ und $\text{gro} + \text{cor} = \text{an} + \text{geh}$. Die untere Stabilität von fat-Mischkristallen konnte in Abhängigkeit vom Druck zu $T^\circ\text{C} = 592 \pm 10 + 28 P \text{ (kb)}$ bestimmt werden. Für die Reaktion $\text{gro} + \text{cor} = \text{an} + \text{geh}$ geben Huckenholz et al., (1975) $T^\circ\text{C} = 720 + 44 P \text{ (kb)}$ an.

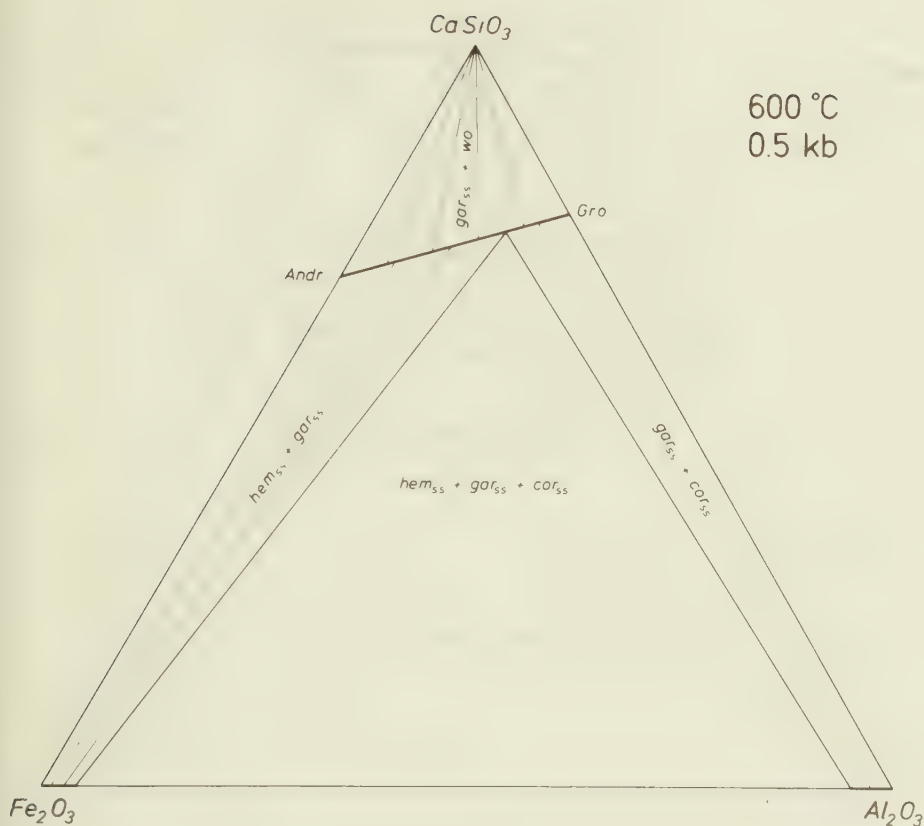
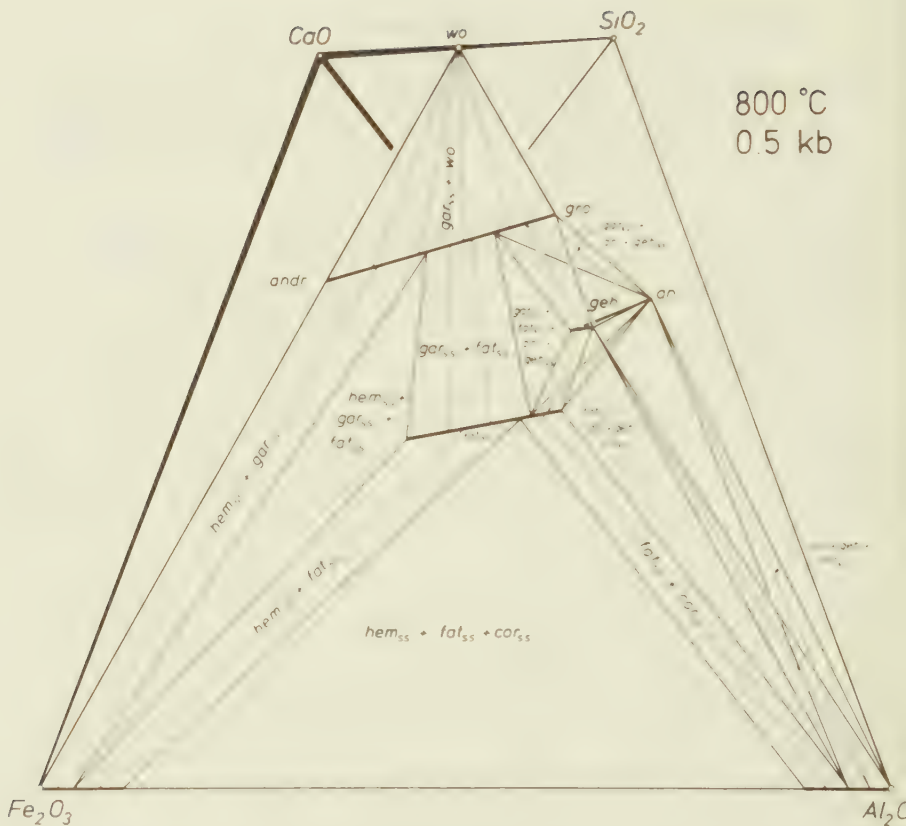


Abb. 9. Isobar, isothermer Schnitt der ternären Fläche $\text{CaSiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ bei $600^\circ\text{C}/0,5 \text{ kb}$. Abkürzungen s. Tab. I.

Abbildungen 9 - 19: Darstellungen in Gewichtsprozenten.

Aufgrund der unterschiedlichen Druckgradienten der beiden Reaktionen erweitert sich die Phasenassoziation $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{fat}_{\text{ss}} + \text{cor}_{\text{ss}}$ bei steigendem Druck zu höheren Temperaturen und gewinnt an thermischer Ausdehnung. Das Zweiphasenfeld $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{fat}_{\text{ss}}$ erfährt mit Druckerhöhung eine kompositionelle Erweiterung auf der $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ -Seite, während im geringen Maße die Löslichkeit von $\text{CaFe}_2^{+3}\text{SiO}_6$ eingeschränkt wird.



800 °C
0.5 kb

Abb. 10. Isobar, isothermer Schnitt der Fläche $\text{CaSiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ im quaternären System $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ bei 800 °C/0,5 kb. Abkürzungen s. Tab. I.

Isotherm isobare Schnitte bei 0,5 kb/600°, 800°, 1000°C, 2,0 kb/800°, 1000°C und 5,0 kb/800°, 1000°C (Abb. 9 - 15) veranschaulichen die Phasenbeziehungen der Fläche $\text{CaSiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ im quaternären System $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Die Schnitte geben u.a. Aufschluß über den Chemismus koexistierender gar- und fat-Mischkristalle sowie über die kompositionelle Ausdehnung des Zweiphasenfeldes $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{fat}_{\text{ss}}$.

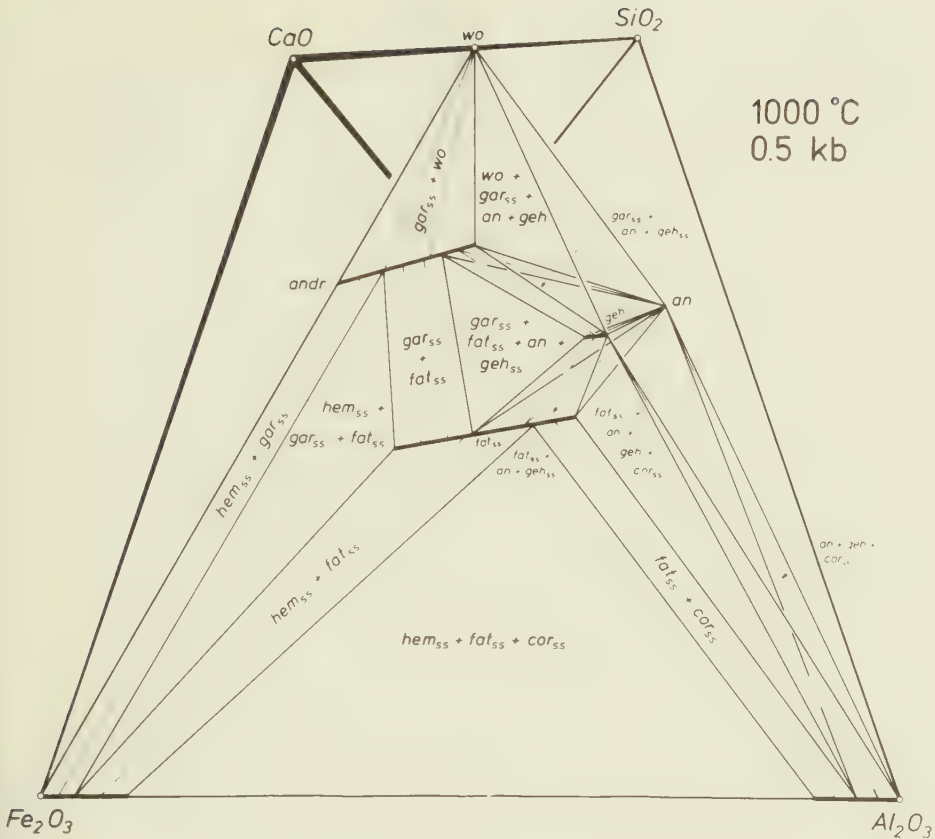


Abb. 11. Isobar, isothermer Schnitt der Fläche $\text{CaSiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ im quaternären System $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ bei $1000^\circ\text{C}/0,5 \text{ kb}$. Abkürzungen s. Tab. I.

Bei $600^\circ\text{C}/0,5 \text{ kb}$ (Abb.9) ist fat-Mischkristall keine stabile Phase. In der Fläche $\text{CaSiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ bilden sich die Phasenassoziationen $\text{hem}_{\text{ss}} + \text{gar}_{\text{ss}}$, $\text{hem}_{\text{ss}} + \text{gar}_{\text{ss}} + \text{cor}_{\text{ss}}$, $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{cor}_{\text{ss}}$ und auf der CaSiO_3 -Seite $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{wo}$ aus. Oberhalb $T^\circ\text{C} = 592 + 28 \text{ P} \text{ (kb)}$ reagieren $\text{hem}_{\text{ss}} + \text{gar}_{\text{ss}} + \text{cor}_{\text{ss}}$ zu fat_{ss} . Damit treten in der Fläche $\text{CaSiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ anstelle des Dreiphasenfeldes $\text{hem}_{\text{ss}} + \text{gar}_{\text{ss}} + \text{cor}_{\text{ss}}$ die Phasenassoziationen $\text{hem}_{\text{ss}} + \text{fat}_{\text{ss}}$, $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{fat}_{\text{ss}}$, $\text{fat}_{\text{ss}} + \text{cor}_{\text{ss}}$ und $\text{hem}_{\text{ss}} + \text{fat}_{\text{ss}} + \text{cor}_{\text{ss}}$ (Abb.12).

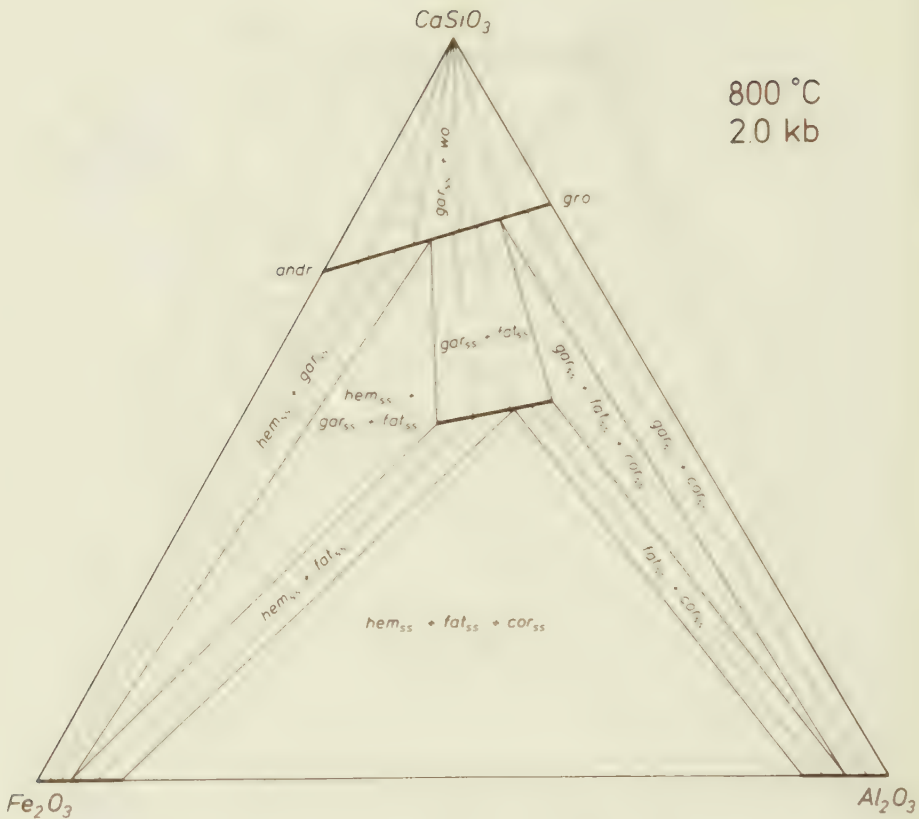


Abb. 9. Isobar, isothermer Feldplot der ternären Systeme $\text{CaSiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ bei $800^\circ\text{C}/2,0 \text{ kb}$. Abkürzungen s. Tab. I.

Bei $800^\circ\text{C}/0,5 \text{ kb}$ (Abb.10) ist die thermische Stabilität der Phasenassoziation $\text{gro} + \text{cor}$ (Huckenholz et al., 1975) bereits überschritten. Dadurch werden auf der Al_2O_3 -Seite die Phasenassoziationen $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{geh}_{\text{ss}}$, $\text{an} + \text{geh} + \text{cor}_{\text{ss}}$, $\text{fat}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{geh} + \text{cor}_{\text{ss}}$, $\text{fat}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{geh}_{\text{ss}}$ und $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{fat}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{geh}_{\text{ss}}$ stabil. Bei Temperaturen oberhalb der Grossular-Stabilität $T^\circ = 855 + 36 \text{ P (kb)}$ (Huckenholz et al., 1975) wird die Ausdehnung der Granat-Mischreihe

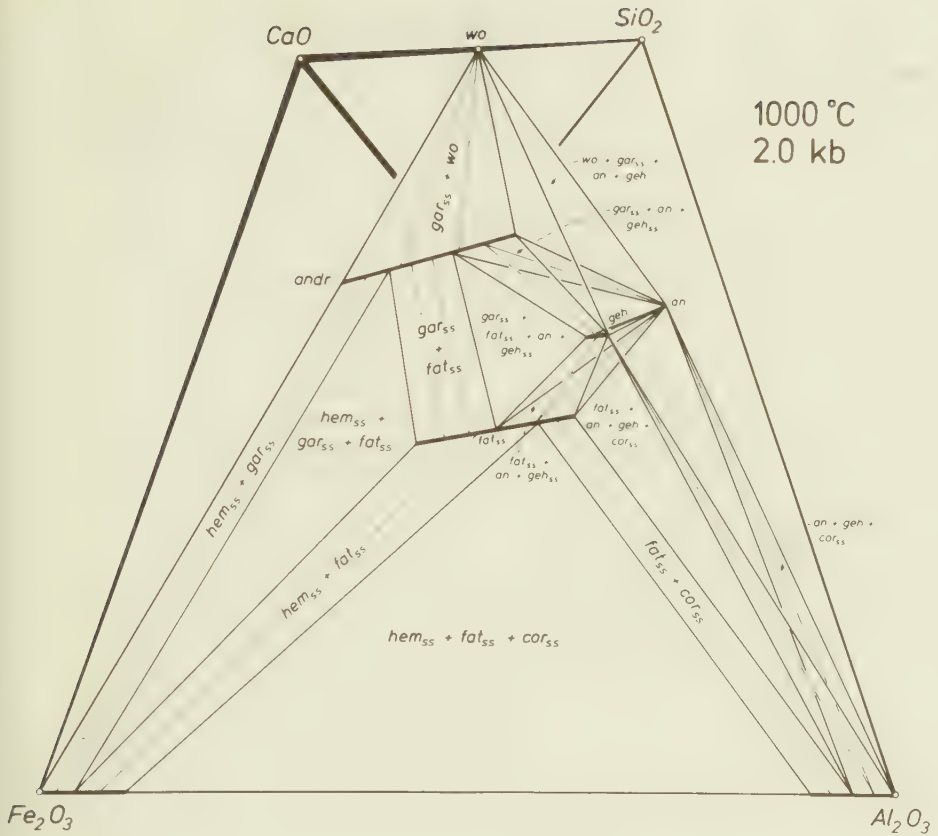


Abb. 13. Isobar, isothermer Schnitt der Fläche $\text{CaSiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ im quaternären System $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ bei $1000^\circ\text{C}/2,0 \text{ kb}$. Abkürzungen s. Tab. I.

auf der gro-Seite eingeschränkt. Somit tritt bei $1000^\circ\text{C}/0,5 \text{ kb}$ (Abb.11) die Phasenassoziation $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{wo} + \text{an} + \text{geh}_{\text{ss}}$ neu hinzu.

Ein Vergleich der isobar, isothermen Schnitte bei $800^\circ\text{C}/0,5 \text{ kb}$ (Abb.10) und $1000^\circ\text{C}/0,5 \text{ kb}$ (Abb.11) läßt mit zunehmender Temperatur eine kompositionelle Verlagerung des Zweiphasenfeldes $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{fat}_{\text{ss}}$ zur Fe_2O_3 -Seite erkennen. Gleichzeitig ist eine

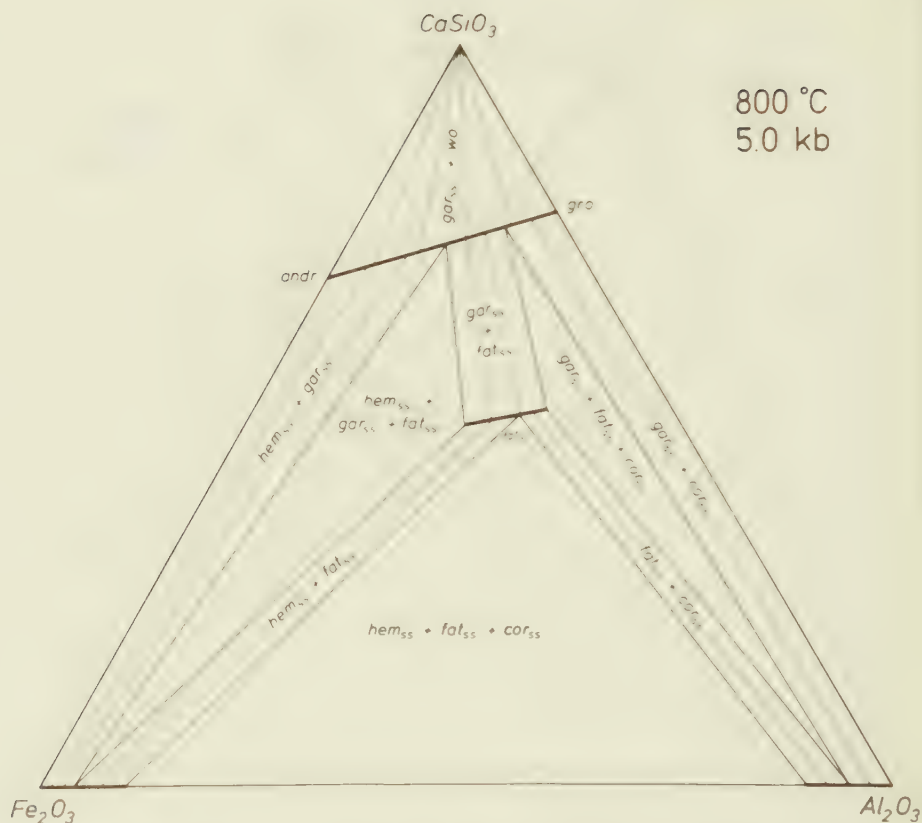


Abb. 11. Ternärer, isothermer Schnitt der ternären Fliese $\text{CaSiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ bei 800 °C/5,0 kb. Abkürzungen s. Tab. I.

Drehung der Randkonode $\text{gar}_{ss} + \text{fat}_{ss}$ zum Andradit hin zu verzeichnen. Ähnliche Verhältnisse werden sich an den Darstellungen der isobar, isothermen Schnitte bei 2,0 kb/800 °C und 1000 °C (Abb.12 und 13) sowie bei 5,0 kb/800 °C und 1000 °C (Abb.14 und 15)

Bei den isothermen Schnitten bei 5,0 kb (Abb.14 und 15) ist neben der Drehung der Konoden die Ausdehnung des $\text{gar}_{ss} + \text{fat}_{ss}$ Stabilitätsfeldes durch Temperaturerhöhung auf der Fe_2O_3 -Seite und

II. Das (quäre) System $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

Im Laufe der Untersuchung im System $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ bildete sich wiederholt neben den Phasen her_{ss} , gar_{ss} , fat_{ss} , an , geh_{ss} und cor_{ss} ein Spinell der Reihe Magnetit ($\text{Fe}_2^{+3}\text{Fe}^{+2}\text{O}_4$) - Hercynit ($\text{Al}_2\text{Fe}^{+2}\text{O}_4$) aus. Dies zeigt an, daß die Kapazität des beigegebenen PtO_2 -Puffer nicht ausreichte, um während der Versuchszeit das gesamte Eisen im 3-wertigen Zustand zu erhalten. Gleichzeitig konnte beobachtet werden, daß der Anteil von fat_{ss} an der Gesamtmenge abnahm.

Um die Abhängigkeit der fat_{ss} -Stabilität von der Sauerstoffkapazität zu ermitteln, wurden Versuche mit Nickel-Nickeloxid (NNO)-Puffer durchgeführt. Die Versuchsergebnisse sind in Tab.II aufgezeigt. Abb.16 - 19 zeigen isobar, isotherme Schnitte bei 700° und $900^\circ \text{C}/2,0 \text{ kb}$ und 900° und $1000^\circ \text{C}/0,5 \text{ kb}$. Um eine Darstellung im Tetraeder zu ermöglichen, sind die Komponenten CaO und SiO_2 zu CaSiO_3 zusammengefaßt. Dadurch können aber die Phasen Anorthit und Gehlenit nicht mehr dargestellt werden. Da ihre Verbindungslinie die Kante $\text{CaSiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ des Tetraeders schneidet, dient dieser Schnittpunkt als Darstellungspunkt von Anorthit und Gehlenit.

Mischkristalle der Reihe FTS - CATS sind bei einer von NNO kontrollierten Sauerstoffkapazität im untersuchten Druck- und Temperaturbereich nicht stabil.

Bei $700^\circ \text{C}/2,0 \text{ kb}$ (Abb.16) bildet sich auf der Fe-Seite die Phasenassoziation $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{mt}_{\text{ss}}$ aus. Der Grenzmischkristall $\text{mt}_{82,5}\text{her}_{17,5}$ koexistiert mit gar_{ss} (and 18gr_{82}). Daran schließt sich das Dreiphasenfeld $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{mt}_{\text{ss}} + \text{her}_{\text{ss}}$ an. Turnock & Eugster (1962) bestimmten entlang der Konode Magnetit - Hercynit bei $700^\circ \text{C}/2,0 \text{ kb}$ eine Mischungslücke im Bereich: $\text{mt}_{83}\text{her}_{17}$. $\text{mt}_{19,5}\text{her}_{80,5}$. Als obere Grenze des Solvus ermittelten sie 860°C bei $2,0 \text{ kb}$.

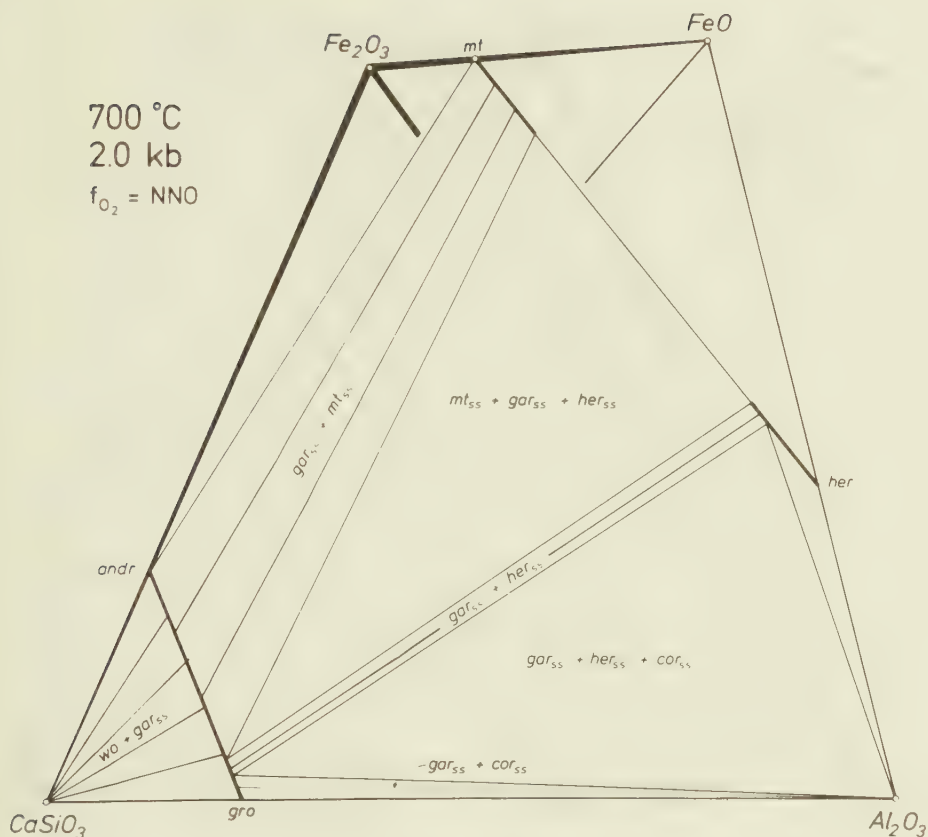


Abb. 16. Isobar, isothermer Schnitt der Fläche $\text{CaSiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ im quaternären System $\text{CaSiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ bei 700 °C/2.0 kb und einer durch Nickel-Nickeloxid kontrollierten Sauerstoffugazität. Abkürzungen s. Tab. I

Das Dreiphasenfeld $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{mt}_{\text{ss}} + \text{her}_{\text{ss}}$ wird auf der Al_2O_3 -Seite von der Phasenassoziation $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{her}_{\text{ss}}$ abgegrenzt. Daran schließen sich die Felder $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{her}_{\text{ss}} + \text{cor}$ und $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{cor}$ an. Bei einer von NNO kontrollierten Sauerstoffugazität bildet sich in Koexistenz mit Korund als Hercynit-reichster Spinell her_{ss} ($\text{mt}_{15}\text{her}_{85}$) aus (Turnock & Eugster, 1962).

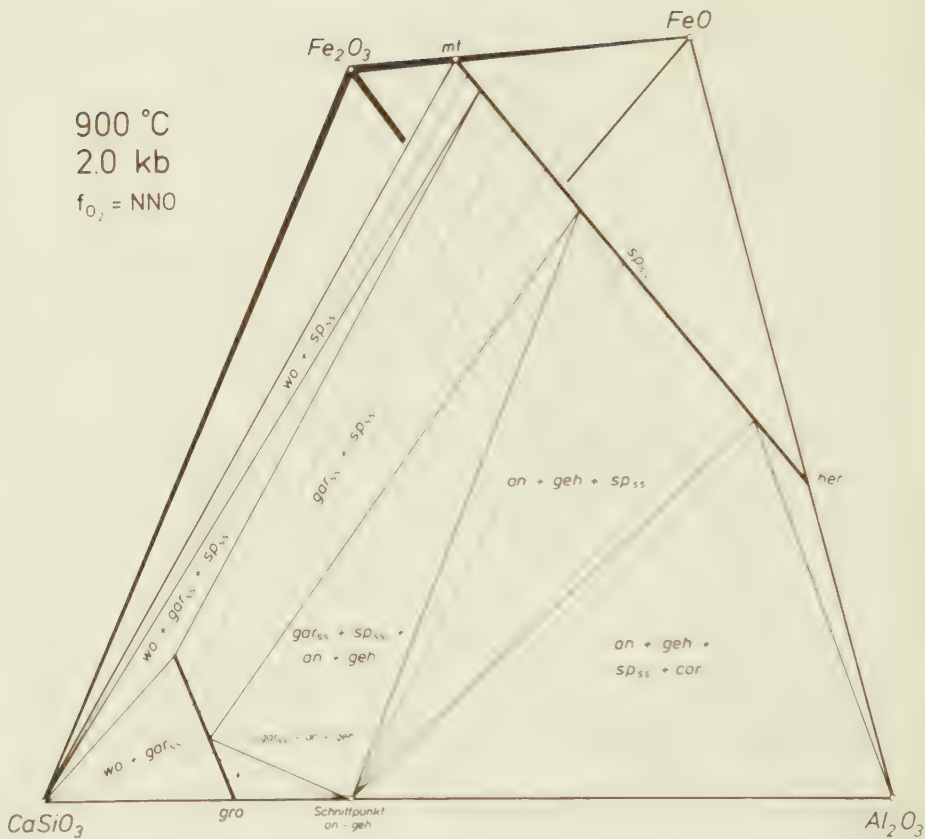


Abb. 17. Isobar, isothermer Schnitt der Fläche $\text{CaSiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ im quinären System $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ bei 900 °C/2,0 kb und einer durch Nickel-Nickeloxid kontrollierten Sauerstoffugazität. Abkürzungen s. Tab. I.

Bei 900 °C/2,0 kb (Abb.17) besteht entlang der Konode Magnetit - Hercynit (sp_{ss}) lückenlose Mischbarkeit. Dagegen ist die Mischbarkeit entlang der Konode Andradit - Grossular eingeschränkt. Gustafson (1974) ermittelte als obere Stabilität

900 °C
0.5 kb
 $f_{O_2} = \text{NNO}$

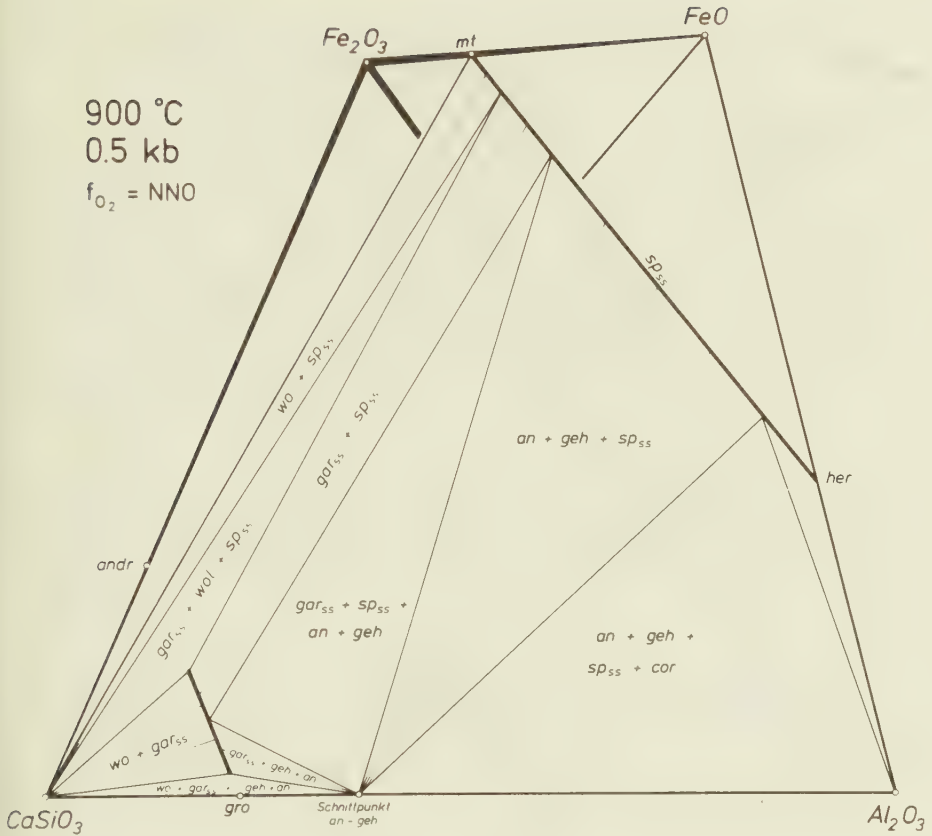


Abb. 18. Isobar, isothermer Schnitt der Fläche $\text{CaSiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ im quinären System $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ bei 900 °C/0,5 kb und einer durch Nickel-Nickeloxid kontrollierten Sauerstoffugazität. Abkürzungen s. Tab. I.

von Andradit bei NNO 833 °C/2,0 kb. Die Zerfallsreaktion lautet: $\text{andr} = \text{wo} + \text{mt}$. Somit ist auf der Fe-Seite die Phasenassoziation $\text{wo} + \text{sp}_{\text{ss}}$ stabil. Diese wird vom Dreiphasenfeld $\text{wo} + \text{gar}_{\text{ss}} + \text{sp}_{\text{ss}}$ abgelöst. Als Grenzmischkristall bildet sich gar_{ss} ($\text{andr}_{63}\text{gro}_{37}$). Die Konode $\text{gar}_{\text{ss}}(\text{andr}_{26}\text{gro}_{74}) - \text{sp}_{\text{ss}}(\text{mt}_{65}\text{her}_{35})$ begrenzt das Zweiphasenfeld $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{sp}_{\text{ss}}$ auf der Al_2O_3 -Seite.

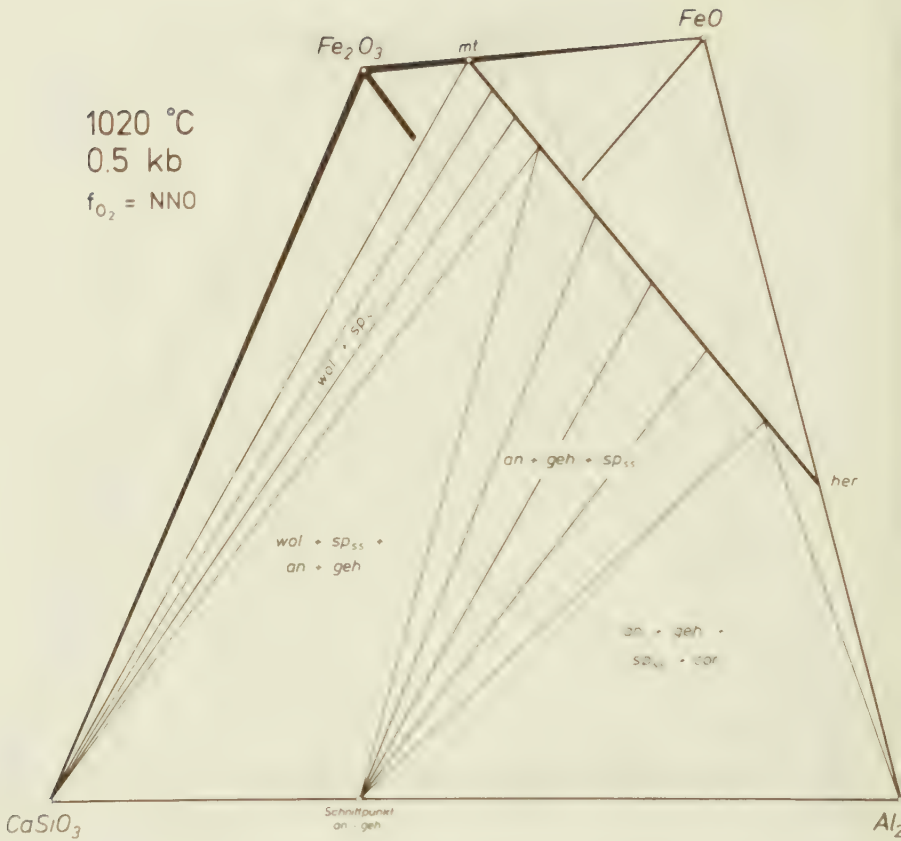


Abb. 19. Isobar, isothermer Schnitt der Fläche $\text{CaSiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ im quinären System $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ bei 1020 °C/0,5 kb und einer durch Nickel-Nickeloxid kontrollierten Sauerstoffugazität. Abkürzungen s. Tab. I.

Daran schließen sich die Phasenassoziationen $\text{gar}_{ss} + \text{an} + \text{geh} + \text{sp}_{ss}$, $\text{an} + \text{geh} + \text{sp}_{ss}$ und $\text{sp}_{ss} + \text{an} + \text{geh} + \text{cor}$ an. Der Hercynit-reichste Spinellmischkristall weist wiederum die Zusammensetzung $\text{mt}_{15}\text{her}_{85}$ auf (Turnock & Eugster, 1962). Die Phasenassoziation

$\text{gar}_{\text{ss}} + \text{cor}$ ist bei $900^\circ\text{C}/2,0 \text{ kb}$ nicht mehr stabil. Bei $808^\circ\text{C}/2,0 \text{ kb}$ reagiert sie zu $\text{an} + \text{geh} + \text{cor}$ (Huckenholz et al., 1975).

Die Ausdehnung der Mischkristalle Andradit - Grossular wird bei $900^\circ\text{C}/0,5 \text{ kb}$ (Abb. 18) weiter eingeschränkt. Andradit zerfällt bei $793^\circ\text{C}/0,5 \text{ kb}$ zu $\text{wo} + \text{mt}$ (Gustafson, 1974). Der Grenzmischkristall auf der Andradit-Seite weicht auf $\text{andr}_{55\text{gro}_{45}}$ zurück. Ebenso wird die Mischreihe auf der Grossular-Seite eingeschränkt, da Grossular oberhalb $855^\circ\text{C} + 36 \text{ P (kb)}$ zu $\text{wo} + \text{an} + \text{geh}$ zerfällt (Huckenholz et al., 1975). Ansonsten bleiben die Phasenbeziehungen gegenüber dem Schnitt bei $900^\circ\text{C}/2,0 \text{ kb}$ unverändert bestehen.

Bei $1020^\circ\text{C}/0,5 \text{ kb}$ (Abb. 19) ist Granat-Mischkristall nicht mehr stabil. Oberhalb $1000^\circ \pm 10^\circ\text{C}/0,5 \text{ kb}$ NNO zerfällt gar_{ss} zu $\text{wo} + \text{an} + \text{geh} + \text{sp}_{\text{ss}}$. Messungen der gar -Grenzmischkristalle bei $975^\circ\text{C}/0,5 \text{ kb}$ weisen auf $\text{gar}_{\text{ss}}(\text{andr}_{39\text{gro}_{61}})$ als thermisch stabilsten Granat hin.

Auf der Fe-Seite dehnt sich die Phasenassoziation $\text{wo} + \text{sp}_{\text{ss}}$ aus. Daran schließt sich das Vierphasenvolumen $\text{wo} + \text{an} + \text{geh} + \text{sp}_{\text{ss}}$ an. Auf der Al_2O_3 -Seite sind die Phasenassoziationen $\text{an} + \text{geh} + \text{sp}_{\text{ss}}$ und $\text{an} + \text{geh} + \text{sp}_{\text{ss}} + \text{cor}$ stabil.

III. Das (quinäre) System $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$

Das System beinhaltet die untersuchte Fläche Diopsid ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) - FTS ($\text{CaFe}_2^{+3}\text{SiO}_6$) - CATS ($\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$), Enstatit (MgSiO_3) sowie die "Tschermak's-Moleküle" MATS ($\text{MgAl}_2\text{SiO}_6$) und MFTS ($\text{MgFe}_2^{+3}\text{SiO}_6$) liegen ebenso in dem System wie die Granate Andradit ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2^{+3}\text{Si}_3\text{O}_{12}$), Grossular ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$), Pyrop ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) und Enochrit ($\text{Mg}_3\text{Fe}_2^{+3}\text{Si}_3\text{O}_{12}$). Desweiteren enthält das System die Zerfallsprodukte der cpx-Mischkristalle wie Anorthit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Melilith mit den Endgliedern Gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) und Akermanit ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$), Forsterit (MgSiO_4), Spinell (MgAl_2O_4), Hibonit ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$), Hämatit, Korund und X-Phase. Magnetit liegt, aufgrund seines Fe^{+2} -Gehaltes, außerhalb des Systems.

Um eine anschauliche Darstellung zu ermöglichen, wird das Fünfkomponentensystem auf das System $\text{CaSiO}_3 - \text{MgSiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ reduziert (Abb.1). Dabei muß allerdings auf die Darstellung der Phasen Anorthit, Melilith, Forsterit und Spinell verzichtet werden.

Die Ermittlung der Löslichkeit von "Tschermak's-Molekülen" in Diopsid war bereits Ziel mehrerer experimenteller Arbeiten. Zvetkov (1945) fand eine maximale Löslichkeit von 40 Mol% CATS im Diopsid. Segnit (1953) untersuchte den Einbau von CATS, MATS sowie den Oxiden Al_2O_3 , Fe_2O_3 und TiO_2 und gibt folgende maximale Löslichkeiten in Gew.% an: 25 CATS, 20 MATS, 13 Al_2O_3 , 10 Fe_2O_3 und 6 TiO_2 . Sakata (1957) und de Noutville & Schairer (1967) ermittelten bei ihren Untersuchungen ähnliche Werte wie Zvetkov. Allerdings koexistiert nach ihren Angaben der Grenzmischkristall mit Anorthit und Melilith, was sie auf eine Mischkristallbildung in Richtung MATS zurückführen. Eine deutlich geringere Aufnahmefähigkeit von CATS in Diopsid, nämlich nur 13 Gew.%, geben Schairer & Yoder (1969) an.

Die bisher erwähnten Arbeiten wurden bei Atmosphärendruck durchgeführt. Bei 20 kb und 1200 °C fanden Clark et al. (1962) lückenlose Mischbarkeit zwischen den Endgliedern $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ und

$\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$. Hays (1965 a, 1965 b) untersuchte den Stabilitätsbereich von CATS. Als untere Stabilität ermittelte er $1160^\circ\text{C}/11,6 \text{ kb}$. Dieser Wert steht mit den Ergebnissen von Hijikata & Yagi (1967) im Einklang.

Huckenholz et al. (1969) befaßten sich mit den Phasenbeziehungen der Konode $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaFe}^{+3}\text{SiO}_6$. Bei 1 atm beobachteten sie eine maximale Löslichkeit von 33 Gew.% FTS in Diopsid. Die experimentelle Untersuchung der Konode $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaFe}^{+3}\text{AlSiO}_6$ durch Hijikata (1969) und Hijikata & Onuma (1969) zeigt, daß entlang dieser Konode bei 1 atm lückenlose Mischbarkeit vorliegt.

Die Bearbeitung der Fläche $\text{CaSiO}_3 - \text{MgSiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ bzw. der Konode $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{MgSiO}_3$ erfolgte u. a. von Boyd & Schairer (1964), Davis & Boyd (1966) sowie von Boyd (1970). Die Phasenbeziehungen entlang der Konode $\text{MgSiO}_3 - \text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ klärten Boyd & England (1964).

Über die Stabilität von Pyrop und die Konode Pyrop - Grossular liegen experimentelle Untersuchungen von Boyd & England (1959), Chinner & Schairer (1959) und Yoder & Chinner (1960) vor.

Über die Subsolidusbeziehungen im Teilsystem $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ bestehen widersprüchliche Ansichten. Chinner & Schairer (1962), de Neufville & Schairer (1962) und Schairer & Kushiro (1965) betrachten an + mel + fo als stabile Fläche innerhalb des Systems, so daß Spinell nicht mit "Aluminium - Diopsid" koexistieren kann. Demgegenüber vertreten O'Hara & Schairer (1963), O'Hara & Biggar (1969 a, 1969 b), Biggar & O'Hara (1969), Schairer & Yoder (1969) und Yang et al. (1972) die Ansicht, daß Spinell neben "Aluminium - Diopsid" stabil ist.

Die Koexistenz von Spinell mit Klinopyroxenmischkristallen der Zusammensetzung $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ wird auch durch Experimente der vorliegenden Arbeit belegt. Entlang der Konode Di - CATS bildete sich bei hydrischen Versuchen die Phasenassoziation $\text{cpx}_{\text{ss}} +$

an + mel + sp aus. Spinell war sowohl optisch als auch röntgenographisch zweifelsfrei zu identifizieren. Bei anhydrischen Versuchen allerdings gelang keine eindeutige Identifizierung von Spinell neben cpx_{ss} .

In der Fläche Di - CATS - MATS ist für die untersuchten Zusammensetzungen (Abb.1) bei $1000^\circ\text{C}/5,0 \text{ kb}$ die Phasenassoziation $\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{sp}$ stabil. Entlang der Konode Di - MATS dagegen koexistiert der cpx -Grenzmischkristall sowohl bei anhydrischen als auch bei hydrischen Experimenten mit an + fo.

1. Die Konode $\text{CaMg}_2\text{SiO}_6$ (Di) - $\text{CaFe}_2^{+3}\text{SiO}_6$ (FTS)

Huckenholz et al. (1969) bearbeiteten die Konode Di - FTS bei 1 atm. Als maximale Löslichkeit von FTS in Diopsid ermittelten sie bei 1175°C 33 Gew.%. Isobare Temperaturerniedrigung schränkt die Löslichkeit ein.

In vorliegender Arbeit wurde das Verhalten der Mischreihe bei Drucken bis $P_{\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2} = 5,0 \text{ kb}$ untersucht. Im P - X Diagramm (Abb.20) sind die Isothermen 600° , 800° und 1000°C eingetragen. Dem Diagramm liegen experimentelle Daten und Gitterkonstantenmessungen der Grenzmischkristalle zugrunde.

Die Löslichkeit von FTS in Diopsid ist sowohl temperatur- als auch druckabhängig. Bei $0,5 \text{ kb}$ bewirkt Temperaturerniedrigung von 1000° auf 600°C eine Einschränkung der Mischbarkeit um 9 Gew.% FTS von $\text{cpx}_{\text{ss}} (\text{Di}_{78}\text{FTS}_{22})$ auf $\text{cpx}_{\text{ss}} (\text{Di}_{87}\text{FTS}_{13})$. Bei einem Druck von $5,0 \text{ kb}$ ist die Reduzierung der Löslichkeit im selben Temperaturintervall etwas geringer.

Druckerhöhung führt zu einer Einschränkung der Mischreihe auf Kosten von FTS. Während bei $800^\circ\text{C}/0,5 \text{ kb}$ $\text{cpx}_{\text{ss}} (\text{Di}_{83}\text{FTS}_{17})$ mit hem + andr koexistiert, weicht der Grenzmischkristall bei $800^\circ\text{C}/5,0 \text{ kb}$ auf $\text{cpx}_{\text{ss}} (\text{Di}_{90}\text{FTS}_{10})$ zurück.

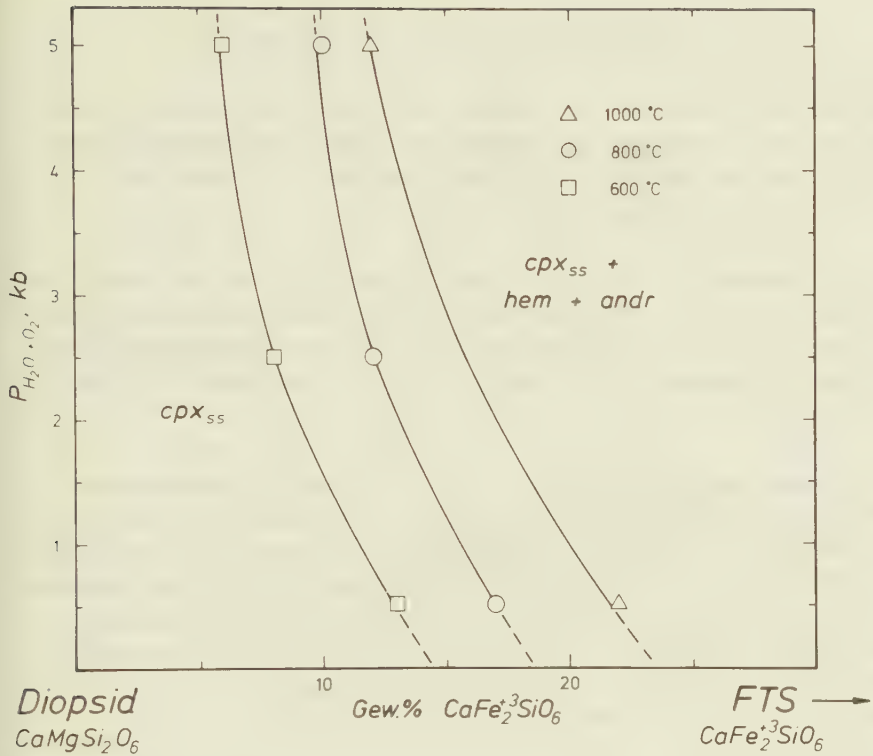


Abb. 20. P - X Diagramm der Konode Diopsid ($CaMgSi_2O_6$) - FTS ($CaFe_2^{+3}SiO_6$) im Bereich $Di_{100} - Di_{70}^{FTS_{30}}$. Das Diagramm zeigt die Ausdehnung des cpx-Mischkristallfeldes bei Temperaturen von 600 °, 800 ° und 1000 °C. Abkürzungen s. Tab. I.

Die Löslichkeit von FTS in Diopsid wird sowohl durch Temperaturerniedrigung als auch durch Druckerhöhung reduziert. Entsprechendes gilt für die Löslichkeit von FTS in fat_{ss} entlang der Konode FTS - CATS (Kap. C.I.2.).

2. Die Konode $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (Di) - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ (CATS)

Die Angaben bisheriger Bearbeiter (Zvetkov, 1945; Segnit, 1973; Sakata, 1957; de Neufville & Schairer, 1962 und Schairer & Yoder, 1969) über die maximale Löslichkeit von CATS in Diopsid bei 1 atm schwanken zwischen 13 und 40 Gew. %.

Die experimentelle Bearbeitung der Konode galt der Festlegung der Mischbarkeit bei 1 atm sowie dem Verhalten der Mischreihe in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. IV zusammengefaßt und im T - X Diagramm (Abb. 22) dargestellt.

Die Zusammensetzung $\text{Di}_{80}\text{CATS}_{20}$ kristallisiert im Temperaturbereich 1050° bis $1230^\circ\text{C}/1\text{ atm}$ zu cpx_{ss} . Bei 1050°C betrug die Versuchszeit 7 Monate. Im selben Temperaturintervall bildet sich, von der Zusammensetzung $\text{Di}_{70}\text{CATS}_{30}$ ausgehend, stets die Phasenassoziation $\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{mel}_{\text{ss}} + \text{sp}$, wobei Spinell weder optisch noch röntgenographisch eindeutig nachweisbar ist. Gitterkonstantenmessungen des cpx_{ss} ergaben einen Grenzmischkristall im Bereich 24 - 27 Gew. % CATS.

Weiterhin wurden cpx -Grenzmischkristalle in Koexistenz mit Schmelze ermittelt. Die Zusammensetzung $\text{Di}_{60}\text{CATS}_{40}$ kristallisiert bei $1230^\circ\text{C}/1\text{ atm}$ zu der Phasenassoziation $\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{L}$ (in Spuren). Cpx_{ss} weist die Zusammensetzung $\text{Di}_{45}\text{CATS}_{55}$ auf. Bei $1250^\circ\text{C}/1\text{ atm}$ koexistieren, von den Zusammensetzungen ausgehend $\text{Di}_{70}\text{CATS}_{30}$ bzw. $\text{Di}_{30}\text{CATS}_{70}$ ausgehend, $\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{L}$. In beiden Fällen enthält der cpx -Grenzmischkristall 15 Gew. % CATS.

Die gewonnenen Daten belegen Mischbarkeit im Bereich $\text{Di}_{100} - \text{Di}_{70}\text{CATS}_{30}$. Die Löslichkeit scheint, wenn überhaupt, nur geringfügig von der Temperatur abzuhängen.

Bei hydrischen Experimenten bildet die Phasenassoziation $\text{gro} + \text{an} + \text{sp}$ eine stabile Fläche im System $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Abb. 21). Die Konode $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ durchstößt diese

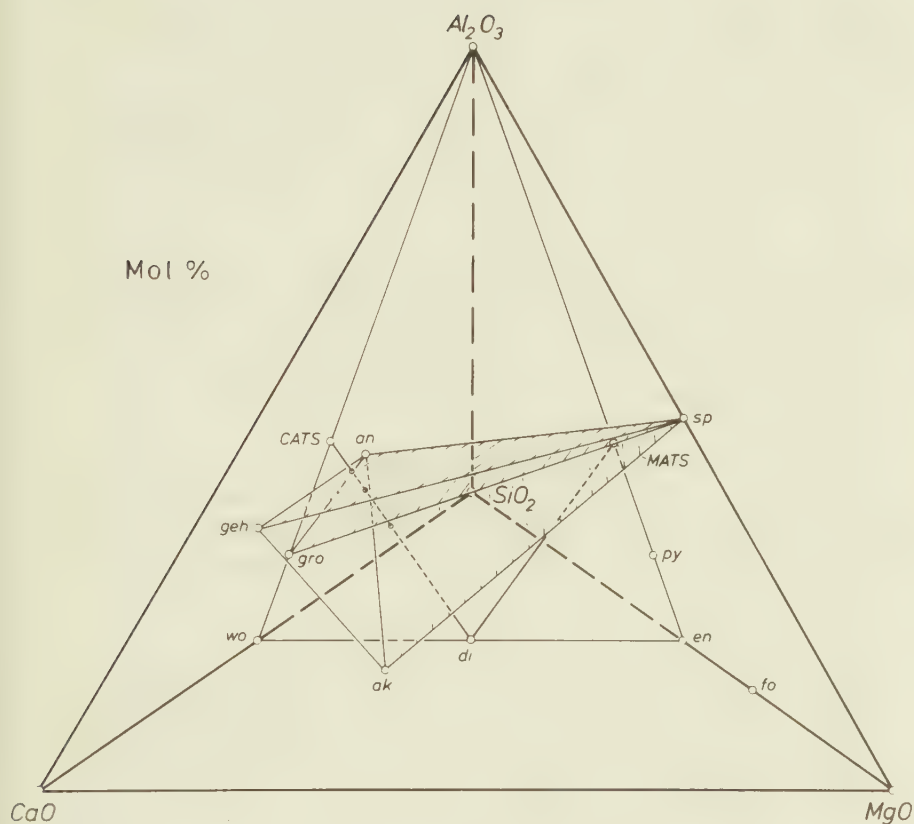


Abb. 21. Das System $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ mit den Konoden Diopsid ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) - CATS ($\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$) und Diopsid ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) - MATS ($\text{MgAl}_2\text{SiO}_6$). Die Abbildung zeigt die stabilen Flächen $\text{geh} + \text{an} + \text{sp}$, $\text{gro} + \text{an} + \text{sp}$ und $\text{ak} + \text{an} + \text{sp}$, die von der Konode Di - CATS durchstoßen werden. Abkürzungen s. Tab. I.

Fläche bei der Zusammensetzung $1 \text{ Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + 1 \text{ CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 1 \text{ MgAl}_2\text{O}_4$. Diese Zusammensetzung ist isochem mit dem cpx-Mischkristall $\text{Ca}(\text{Mg}_{0,25}\text{Al}_{0,75})(\text{Si}_{1,25}\text{Al}_{0,75})\text{O}_6 = \text{Di}_{24,87}\text{CATS}_{75,13}$. Der Durchstoßpunkt ist in gewissen Grenzen variabel, da sich der Ansatz der Konode Grossular - Spinell mit Zunahme des Druckes in Richtung Pyrop verschiebt. Bei $800^\circ\text{C}/5,0 \text{ kb}$ wurde eine Granat-Gitterkonstante von $11.832 \text{ \AA}$ ermittelt, was einem Granatmischkristall von $\text{gro}_{96}\text{py}_4$ entspricht.

Desweiteren ist im System $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ das Volumen $\text{geh} + \text{ak} + \text{an} + \text{sp}$ mit den Grenzflächen $\text{geh} + \text{an} + \text{sp}$ und $\text{ak} + \text{an} + \text{sp}$ stabil (Abb. 21). Die Konode $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ durchstößt die Fläche $\text{geh} + \text{an} + \text{sp}$ bei $\text{Di}_{14,17}\text{CATS}_{85,83}$ und $\text{ak} + \text{an} + \text{sp}$ bei $\text{Di}_{42,68}\text{CATS}_{57,32}$ (Schairer & Yoder, 1969).

Auf der Diopsid-Seite bilden sich somit die Phasenassoziationen $\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{gro} + \text{an} + \text{sp}$, $\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{mel}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{sp}$ und $\text{mel}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{sp}$ aus, und auf der CATS-Seite sind die Paragenesen $\text{gro} + \text{an} + \text{sp} + \text{cor}$, $\text{gro} + \text{an} + \text{geh} + \text{sp}$, $\text{mel}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{sp}$ und $\text{an} + \text{geh} + \text{sp} + \text{cor}$ stabil.

Boyd (1970) fand bei $1200^\circ\text{C}/3,0 \text{ kb}$ die Phasenassoziation $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{cpx}_{\text{ss}} + \text{cor}$. Diese Phasenassoziation wird erst möglich, wenn der cpx-Grenzmischkristall die Fläche $\text{gro} + \text{an} + \text{sp}$ durchstößt, und gleichzeitig Druck- und Temperaturbedingungen $\text{gro} + \text{cor}$ als koexistierende Phasen erlauben.

Das T - X Diagramm der Konode $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ für den Bereich $\text{Di}_{100} - \text{Di}_{30}\text{CATS}_{70}$ ist in Abb. 22 bei Drucken von 1,0 und 3,0 kb dargestellt. Die Ausdehnung des cpx-Mischkristallfeldes wurde anhand von Gitterkonstantenmessungen und experimentellen Ergebnissen bestimmt.

Der cpx-Grenzmischkristall koexistiert mit $\text{gro} + \text{an} + \text{sp}$, bzw. mit $\text{mel}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{sp}$. Für die univariante Reaktion $\text{gro} + \text{sp} = \text{cpx}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{mel}_{\text{ss}}$ konnte bei 1,0 kb eine Temperatur von $860^\circ \pm 15^\circ\text{C}$ und bei 3,0 kb von $915^\circ \pm 15^\circ\text{C}$ ermittelt werden.

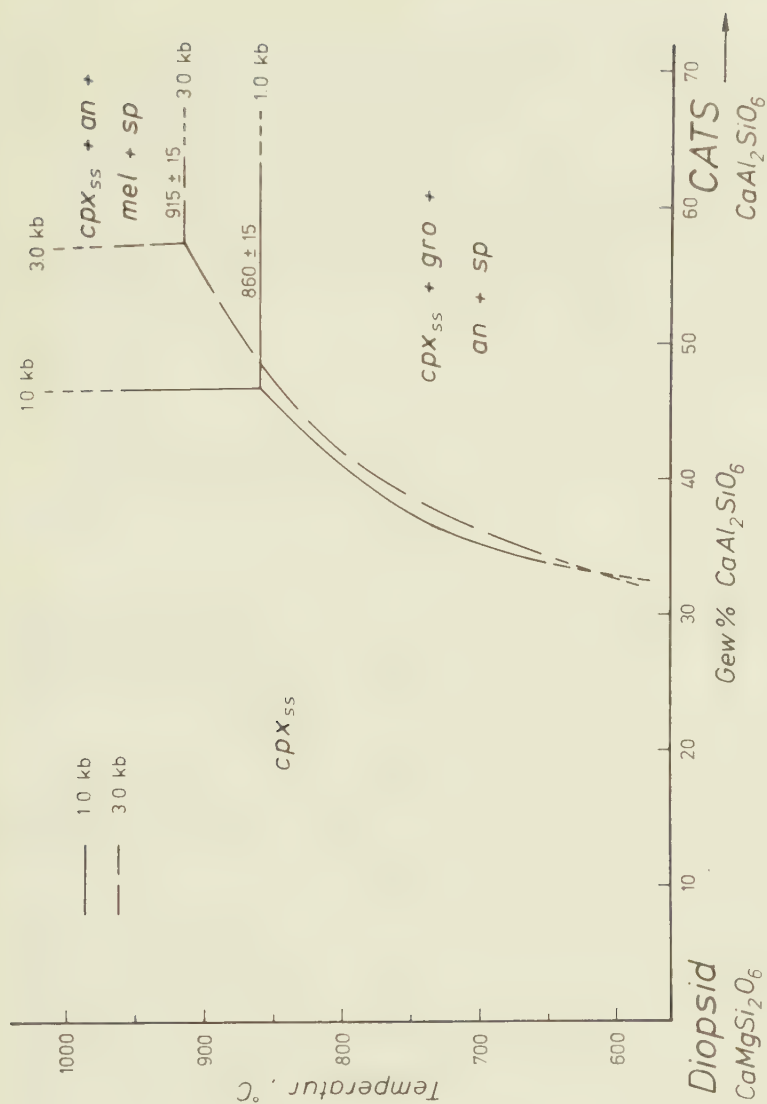
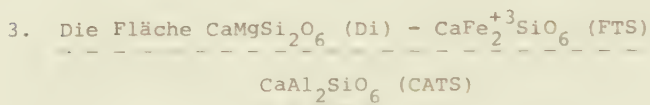


Abb. 22. T - X Schnitt der Konode Diopsid ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) - CATS ($\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$) im Bereich $\text{Di}_{100} - \text{Di}_{30}\text{CATS}_{70}$ bei — 1,0 kb und --- 3,0 kb im Temperaturintervall 600 ° - 1000 °C. Abkürzungen s. Tab. I.

Die Ausdehnung der Mischreihe ist sowohl druck- als auch temperaturabhängig. Beide Parameter müssen erhöht werden, um den Stabilitätsbereich von cpx-Mischkristallen entlang der Konode Di - CATS zu erweitern. Neuhaus (1963) fordert aufgrund theoretischer Überlegungen und durch den Vergleich mit Sillimanit für die Stabilität der Phase CATS ($\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$), hohe Temperaturen (1000°C) bei mittleren Drucken (10 kb). Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von Hays (1965), der als untere Stabilität von CATS $1160^\circ\text{C}/11,6\text{ kb}$ ermittelte.



Das Stabilitätsfeld von cpx-Mischkristallen im Temperatur- und Druckbereich $600^\circ - 1000^\circ\text{C}/0,5 - 5,0\text{ kb}$ ist in Abb.23 dargestellt. Es zeigt sich, daß die Ausdehnung des cpx-Mischkristallfeldes sowohl temperatur- als auch druckabhängig ist.

Druckerhöhung reduziert die Löslichkeit von $\text{CaFe}_2^{+3}\text{SiO}_6$ sowohl entlang der Konode Di - FTS als auch entlang der Konode FTS - CATS. Somit führt Druckerhöhung in jedem Fall zu einem Abbau der FTS-Komponente im cpx-Mischkristall (Abb. 23 a - c).

Der Einfluß von Druck auf die Löslichkeit von $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ im cpx-Mischkristall wird durch das Verhalten der Mischreihe entlang der Konoden Di - CATS und FTS - CATS kontrolliert. Für die Konode Di - CATS bewirkt Druckerhöhung eine Ausdehnung der Mischreihe in Richtung CATS. Voraussetzung ist jedoch gleichzeitige Temperaturerhöhung (Abb.23 a - c). Entlang der Konode FTS - CATS bildet sich im untersuchten Druck- und Temperaturbereich der $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ -reichste fct-Mischkristall bei $T^\circ\text{C} = 720 + 44\text{ P (kb)}$ (Kap. C. I. 2.). Unterhalb dieser Temperatur bewirkt Druckerhöhung eine Reduzierung der Löslichkeit von $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ im

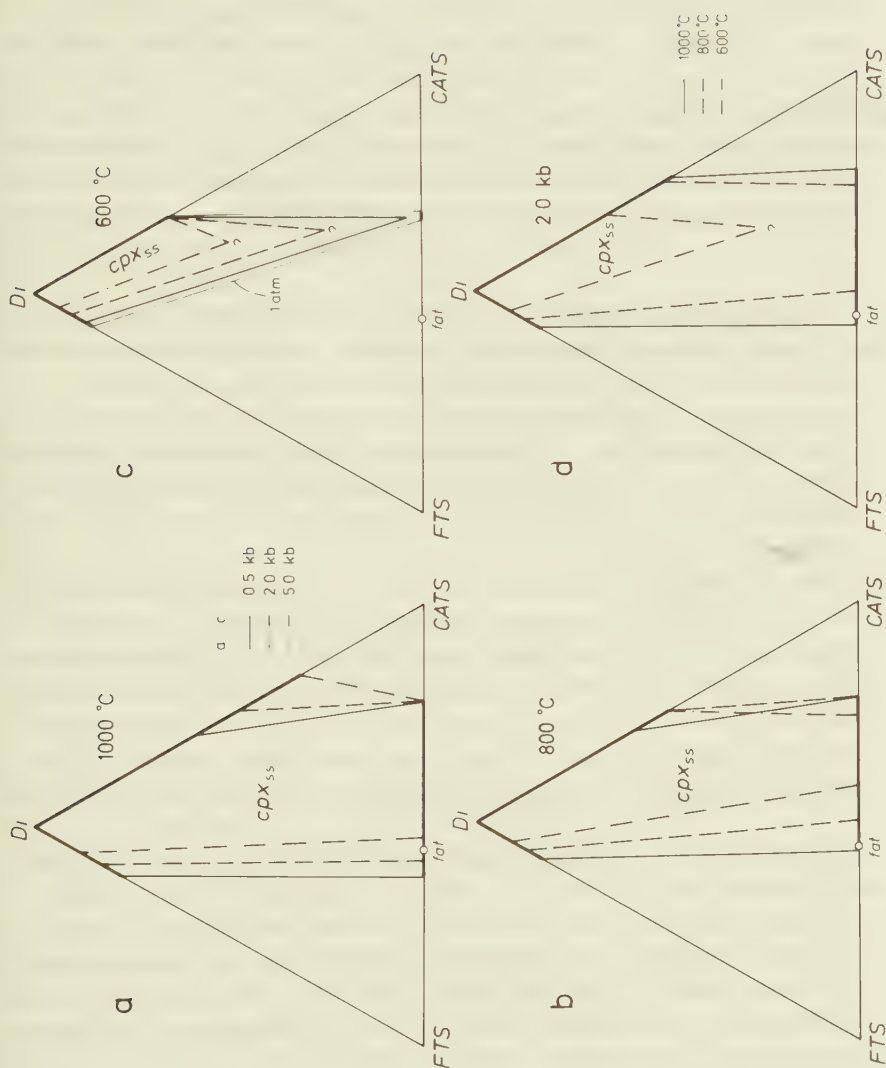


Abb. 23. Ausdehnung des Stabilitätsfeldes ternärer Fassaite (cpx_{ss}) im Konzentrationsdreieck Di ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) - FTS ($\text{CaFe}_2^{+3}\text{SiO}_6$) - CATS ($\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$) bei 600°, 800° und 1000 °C und Drucken von 0,5 , 2,0 und 5,0 kb. Bei 600°C (Abb. c) ist zusätzlich der Stabilitätsbereich bei 1 atm angegeben. Die Aus Ausdehnung des cpx_{ss} -Stabilitätsfeldes bei 2,0 und 5,0 kb konnte nicht exakt ermittelt werden. Abkürzungen s. Tab. I.

fat-Mischkristall (Abb.23b), während oberhalb dieser Grenze keine Änderung des fat-Grenzmischkristalls festgestellt wurde (Abb.23a).

Druckerhöhung bewirkt somit einen unterschiedlichen Effekt auf die Löslichkeit von $\text{CaFe}_2^{+3}\text{SiO}_6$ und $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ in cpx-Mischkristallen der Fläche Di - FTS - CATS. Temperaturerhöhung hingegen begünstigt den Einbau von $\text{CaFe}_2^{+3}\text{SiO}_6$ und $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ im cpx-Mischkristall.

Der resultierende Einfluß von Druck und Temperatur wird im wesentlichen durch die Temperatur bestimmt. Für niedrige Temperaturen überwiegt bei Druckerhöhung der einschränkende Effekt (Abb.23c). Bei hohen Temperaturen (Abb.23a) steht der kompositionellen Ausdehnung des cpx-Mischkristallfeldes bei Druckerhöhung einem Verlust auf der FTS-Seite ein Gewinn auf der CATS-Seite gegenüber.

Cpx-Mischkristalle entlang der Konode FTS - CATS zerfallen unterhalb $592^\circ \pm 10^\circ \text{C} + 28 \text{ P (kb)}$ zu $\text{hem}_{\text{ss}} + \text{gar}_{\text{ss}} + \text{cor}_{\text{ss}}$. Für cpx-Mischkristalle innerhalb der Fläche Di - FTS - CATS konnte keine untere Stabilität ermittelt werden. Offensichtlich stabilisiert Magnesium die cpx-Struktur. Allerdings wird der Stabilitätsbereich der cpx-Mischkristalle bei niedrigen Temperaturen mit zunehmendem Druck (Abb.23c) stark in Richtung Diopsid eingeschränkt.

Der stabilisierende Effekt von Mg auf die cpx-Struktur wird auch bei Versuchen mit definierter Sauerstoffugazität - in diesem Fall NNO - deutlich. Cpx-Mischkristalle der Konode FTS - CATS reagieren zu $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{mt}_{\text{ss}}$ (Kap. C.II.1), während Klinopyroxene in der Fläche $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaFe}_2^{+3}\text{SiO}_6$ - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ stabil sind. Ob und inwieweit Mischkristallbildung in Richtung Hedenbergit vorliegt, konnte nicht festgestellt werden.

Außer CATS- und FTS-Komponente vermag Diopsid im beschränkten Umfang auch MATS ($\text{MgAl}_2\text{SiO}_6$) und MFTS ($\text{MgFe}_2^{+3}\text{SiO}_6$)-Komponente zu lösen.

Bei 1050 °C/1 atm beträgt die Mischbarkeit mit MATS ca. 20 Gew.%. Diese maximale Löslichkeit ist auch bei 1000 °C/5,0 kb zu beobachten und wird somit ein Maximum darstellen. Entlang der Mischreihe erfolgt die Substitution Mg für Ca und 2 Al für Mg und Si. Die Variation der Gitterkonstanten in Abhängigkeit vom Chemismus zeigt Abb.24. Bemerkenswert ist die starke Änderung des monoklinen Winkels. Dies beruht auf dem Austausch Mg für Ca auf den achtfach koordinierten Gitterplätzen (Whittaker, 1960).

Ott (1972) ermittelte entlang der Konode Diopsid - MFTS eine maximale Löslichkeit von 20 Gew.% MFTS in Diopsid bei 1250 °C/1 atm.

Wie Abb.1 zeigt, bilden Diopsid und die "Tschermak's-Moleküle FTS, CATS, MATS und MFTS im System CaSiO_3 - MgSiO_3 - Fe_2O_3 - Al_2O_3 eine Pyramide mit Diopsid an der Spitze. Vom Diopsid ausgehend, besteht entlang der Eckkonoden Mischbarkeit im Bereich zwischen 20 und max. 33 Gew.%. Weiterhin existiert Mischbarkeit in der Fläche Di - FTS - CATS. Aufgrund dieser Ergebnisse ist zu vermuten, daß ebenso, wenn auch begrenzt, Mischbarkeit in den übrigen Flächen als auch innerhalb der Pyramide - zu mindest im Bereich von Diopsid - besteht.

IV. Fe^{+3}/Al -Verteilungskoeffizienten (K_D) im Zweiphasenfeld $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{fat}_{\text{ss}}$

Treten in einem ternären System (CaSiO_3 - Fe_2O_3 - Al_2O_3) bei festgelegten Druck- und Temperaturbedingungen 2 Phasen (gar_{ss} und fat_{ss}) auf, so bleibt nach der Phasenregel $P + F = C + 2$ (P = Anzahl der Phasen, F = Anzahl der Freiheiten, C = Anzahl der Komponenten) noch eine Freiheit. Dies verlangt, daß nicht nur ein Paar dieser Phasen koexistiert, sondern eine kontinuierliche Reihe mit unterschiedlicher Zusammensetzung, was sich im T - X Diagramm als Zweiphasenfeld widerspiegelt. Dabei ist die Lage der bindenden Konoden, bzw. die Zusammensetzung der Phasen,

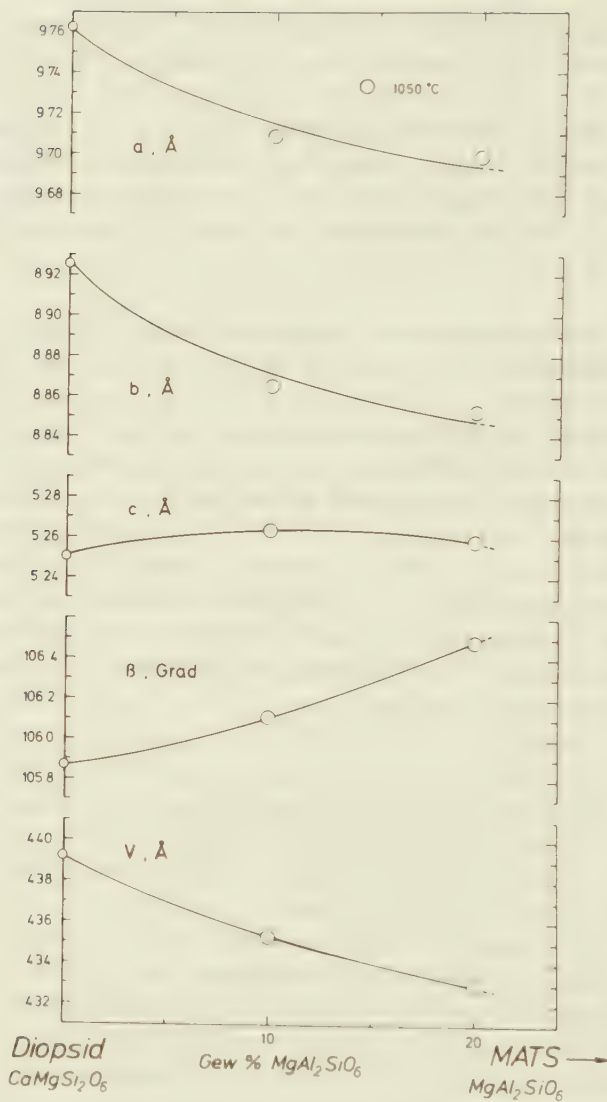


Abb. 24. Variation der Gitterkonstanten entlang der Konode Diopsid ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) - MATS ($\text{MgAl}_2\text{SiO}_6$) im Bereich $\text{Di}_{100} - \text{Di}_{80}\text{MATS}_{20}$. Gitterkonstanten von Diopsid nach Angaben von Clark et al. (1962).

eindeutig definiert. Umgekehrt lassen sich bei bekanntem Chemismus der koexistierenden Phasen Rückschlüsse auf die Bildungsbedingungen, also Druck und Temperatur, ziehen.

Ramberg & de Vore (1951) wendeten das Nernst'sche Verteilungsgesetz als erste auf natürliche Paragenesen an. Sie definieren den Verteilungskoeffizienten als

$$K_D = \frac{X_A^1}{1 - X_A^1} : \frac{X_A^2}{1 - X_A^2}$$

wobei $X_A = \frac{A}{A + B}$ die Molfraktion des Elementes A in den Phasen 1 und 2 ist.

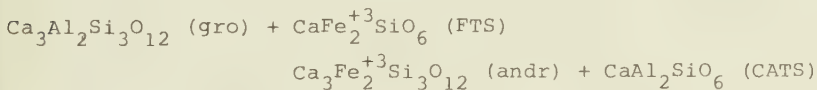
Für die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten K_D von Druck und Temperatur geben sie folgende Gleichungen an:

$$\text{Temp.: } K_{D_2} = K_{D_1}^{T_1/T_2} \cdot e^{\Delta S (T_1 - T_2)/2RT}$$

$$\text{Druck: } K_{D_2} = K_{D_1} \cdot e^{\Delta V (P_1 - P_2)/2RT}$$

wobei K_{D_1} und K_{D_2} die Verteilungskoeffizienten bei den Temperaturen T_1 und T_2 bzw. bei den Drucken P_1 und P_2 , ΔS die Änderung der Entropie, ΔV die Änderung des Molvolumens, und R die Gas-konstante darstellen.

Für das Zweiphasenfeld $\text{gar}_{ss} + \text{fat}_{ss}$ läßt sich entlang der Konode $58(\text{CaSiO}_3) + 42(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 58(\text{CaSiO}_3) + 42(\text{Al}_2\text{O}_3)$ die Austauschreaktion



zugrunde legen. Der Verteilungskoeffizient K_D ergibt sich dann zu:

$$K_D = \frac{x_{\text{andr}}}{1 - x_{\text{andr}}} \cdot \frac{1 - x_{\text{FTS}}}{x_{\text{FTS}}} \quad \text{bzw.}$$

$$K_D = \frac{x_{\text{Fe}^{+3}}^G}{1 - x_{\text{Fe}^{+3}}^G} \cdot \frac{1 - x_{\text{Fe}^{+3}}^C}{x_{\text{Fe}^{+3}}^C} \quad (G = \text{gar}_{\text{ss}}; C = \text{cpx}_{\text{ss}})$$

wenn von den atomaren Fe^{+3}/Al -Verhältnissen ausgegangen wird.

Sowohl die Zusammensetzungen von Mischkristallen der Reihe Andradit - Grossular (Huckenholz et al., 1974) als auch der Reihe FTS - CATS (Kap. B. III.) können anhand von Gitterkonstanten bestimmt werden, Messungen der gar_{ss} - und fat_{ss} -Gitterkonstanten wurden an den Phasenassoziationen $\text{hem}_{\text{ss}} + \text{gar}_{\text{ss}} + \text{fat}_{\text{ss}}$, $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{fat}_{\text{ss}}$, $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{fat}_{\text{ss}} + \text{cor}_{\text{ss}}$ und $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{fat}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{geh}_{\text{ss}}$ vorgenommen. Die Zusammensetzungen der koexistierenden gar - und fat -Mischkristalle sind in Tab.V und die K_D -Werte in Tab.VI aufgeführt.

Die Änderung der Lage der Konoden zwischen gar_{ss} und fat_{ss} ist an den isobar, isothermen Schnitten (Abb.9 - 15) erkennbar. Deutlicher, da ohne Verzerrung dargestellt, zeigt sich das Drehen der Kondens in Abb.25.

Bei 0,5 kb (Abb.25a Darstellung in Mol%) ruft Temperaturerhöhung von 800° auf 1000°C auf der Fe_2O_3 -Seite eine Verschiebung der Pandkonode zu $\text{Ca}_3\text{Fe}_2^{+3}\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - und $\text{CaFe}_2^{+3}\text{SiD}_4$ -reichen gar_{ss} - bzw. fat_{ss} -Mischkristallen. Dabei überwiegt die Zunahme von Andradit-Komponente im gar_{ss} gegenüber der FTS-Komponente im fat -Mischkristall. Dies bedeutet, daß bei Temperaturerhöhung der gar -Mischkristall Andradit-reicher wird, während der fat -Mischkristall gleichzeitig an FTS-Komponente verarmt. Temperaturerhöhung führt folglich zu einem Drehen der Konoden $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{fat}_{\text{ss}}$ gegen den Uhrzeigersinn. Zu denselben Ergebnissen kamen Huckenholz et al. (1974) bei 1 atm im Temperaturintervall $1050^\circ - 1170^\circ \text{C}$.

Auf der Al_2O_3 -Seite ist mit Temperaturerhöhung ebenso ein Verschieben der Konoden gegen den Uhrzeigersinn zu verzeichnen.

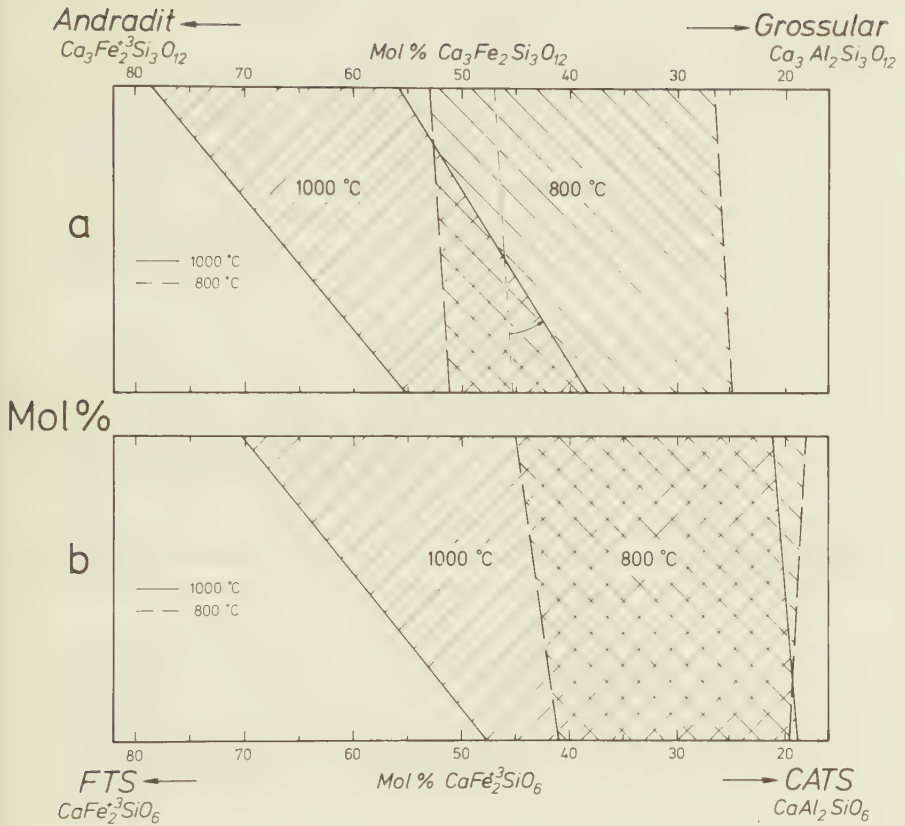


Abb. 25. 'Kompositionelle Ausdehnung des Zweiphasenfeldes $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{fat}_{\text{ss}}$ und Lage der bindenden Randkonoden zwischen gar_{ss} und fat_{ss} entlang der Konode $58(\text{CaSiO}_3) + 42(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 58(\text{CaSiO}_3) + 42(\text{Al}_2\text{O}_3)$. Die Darstellungen zeigen einen Vergleich zwischen den Temperaturen 800 °C und 1000 °C bei Drucken von 0,5 kb (Abb. a) und 5,0 kb (Abb. b).

Dieser Effekt ist allerdings auf die unterschiedliche Ausdehnung des Zweiphasenfeldes $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{fat}_{\text{ss}}$ bei unterschiedlichen Temperaturen zurückzuführen.

Bei einem Druck von $P_{\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2} = 5,0 \text{ kb}$ (Abb.25b) drehen sich die Konoden auf der Fe_2O_3 -Seite entsprechend den Ergebnissen bei 0,5 kb. Die Parallelverschiebung in Richtung gro-reicher gar_{ss} und CATS-reicher fat_{ss} beruht auf der Abnahme der Löslichkeit von FTS-Komponente im fat-Mischkristall bei isothermer Druckerhöhung.

Auf der Al_2O_3 -Seite zeigt sich eine deutliche Änderung gegenüber den Ergebnissen bei 0,5 kb. Sowohl bei 800° als auch bei 1000°C erreicht das $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{fat}_{\text{ss}}$ Zweiphasenfeld näherungsweise maximale Ausdehnung. Die bindenden Konoden nähern sich einander an, und von einer Drehung in Abhängigkeit von der Temperatur - wie dies für die Fe_2O_3 -Seite zutrifft - kann nicht mehr die Rede sein. Die Abweichungen der gar- und fat-Grenzmischkristalle bei 800° und 1000°C liegen innerhalb der Fehlergrenze.

In Abb.26 sind die Randkonoden bei 800° (Abb.26b) und 1000°C (Abb.26a) für die Drucke 0,5, 2,0 und 5,0 kb eingetragen. Sowohl bei 800° als auch bei 1000°C zeigt sich, von der Parallelverschiebung zur Al_2O_3 -Seite abgesehen, keine signifikante Änderung der Lage der Konoden in Abhängigkeit vom Druck.

Der Einfluß von Druck ($P_{\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2}$) auf die Phasenassoziation $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{fat}_{\text{ss}}$ schlägt sich in der Ausdehnung ihres Stabilitätsfeldes aber nicht in der Fe^{+3}/Al -Verteilung der koexistierenden gar- und fat-Mischkristalle nieder.

Abb. 27 stellt die K_D -Werte für die Temperaturen 700° , 800° , 900° und 1000°C dar. Auch an diesem Diagramm zeigt sich die Unabhängigkeit bzw. nicht merkbare Abhängigkeit der Fe^{+3}/Al -Verteilung in koexistierenden gar- und fat-Mischkristallen vom Druck.

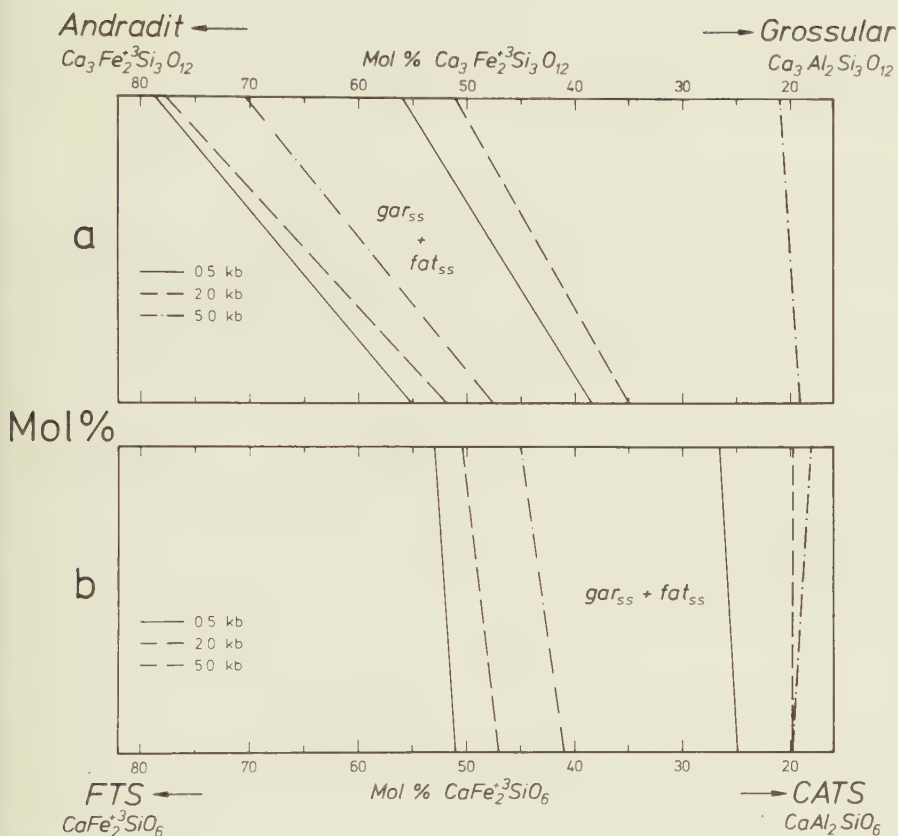


Abb. 26. Kompositionelle Ausdehnung des Zweiphasenfeldes $\text{gar}_{ss} + \text{fat}_{ss}$ und Lage der bindenden Randkonoden zwischen gar_{ss} und fat_{ss} entlang der Konode $58(\text{CaSiO}_3) + 42(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 58(\text{CaSiO}_3) + 42(\text{Al}_2\text{O}_3)$. Abb. a zeigt die Verhältnisse bei 1000°C und Abb. b bei 800°C bei den jeweiligen Drucken 0,5 , 2,0 und 5,0 kb.

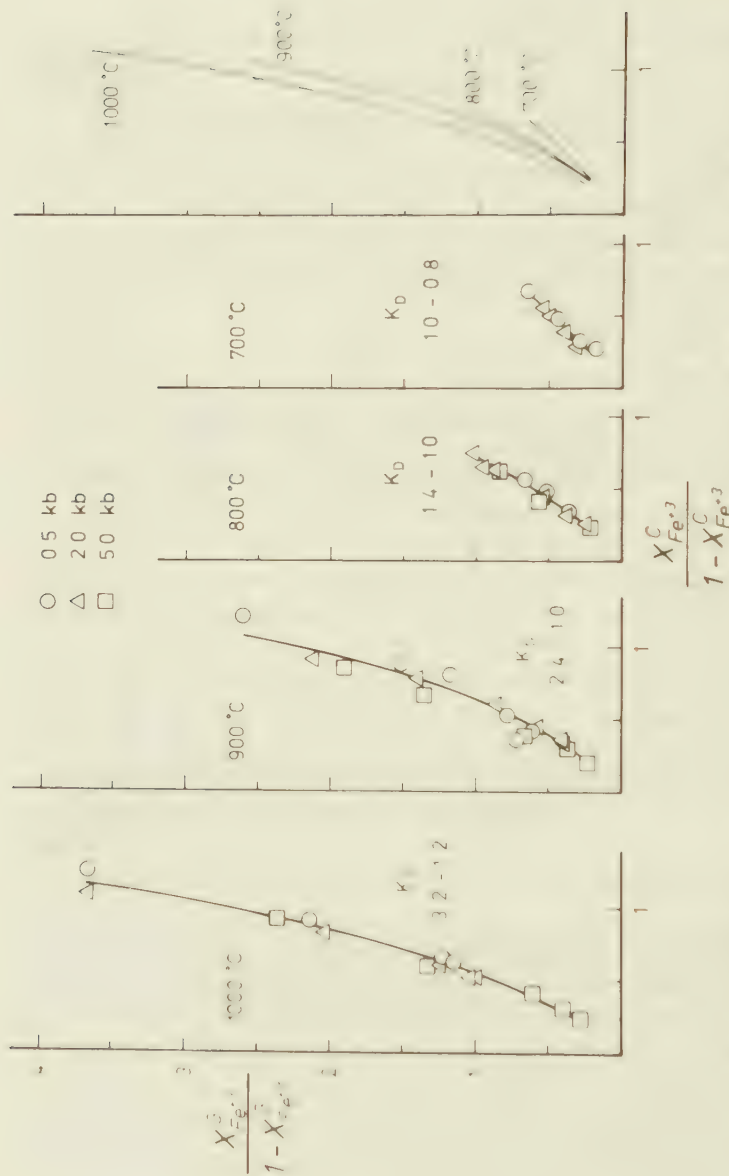


Abb. 7. Kurven der $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verteilungsfaktoren (K_D) im Diagramm 100°C , 200°C , 300°C und 400°C , sowie eine zusammenfassende Darstellung. $X_{\text{Fe}^{2+}}^{2+} = \text{Molfraktion von } \text{Fe}^{2+}$ in Fe^{2+} in Fe^{2+} in Fe^{2+} .

In den koexistierenden gar_{ss} und fat_{ss} besteht keine ideale Löslichkeit von Fe^{+3} und Al. Dies drückt sich in der Änderung der K_D -Werte innerhalb einer Isotherme aus. Bei $700^\circ C$ variiert K_D zwischen 1,00 und 0,83, bei $800^\circ C$ zwischen 1,42 und 1,00, bei $900^\circ C$ zwischen 2,41 und 1,05 und schließlich bei $1000^\circ C$ zwischen 3,16 und 1,25.

Auffallend ist das Zusammenlaufen der K_D -Werte für die verschiedenen Isothermen bei Al_2O_3 -reicher Zusammensetzung. Das $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ und $CaAl_2SiO_6$ -reichste Konodenpaar nimmt für jede Temperatur, den entsprechenden Druck vorausgesetzt, dieselben Werte an. Dieses Randkonodenpaar bildet sich nach Ablaufen der univarianten Reaktion $gro + cor = an + geh$. Wird die Reaktionstemperatur $T_{C=720+44 P (kb)}$ erreicht, so wird gleichzeitig der $CaAl_2SiO_6$ -reichste fat -Mischkristall stabil (Kap. C. I.2.). Dieser fat_{ss} ($FTS_{22}CATS_{78}$) koexistiert stets mit dem Granat-Mischkristall ($andr_{20}gro_{80}$). Somit weist das Al_2O_3 -reichste Konodenpaar einen K_D -Wert von 1,00 (0,994) auf. Dieses Konodenpaar ist aber nur bei einer Temperatur von $720^\circ C + 44 P (kb)$ stabil. Bei abweichenden Druck- und Temperaturbedingungen verschiebt sich das Grenzkonodenpaar zur Fe_2O_3 -Seite.

Um den Einfluß von Magnesium auf die Fe^{+3}/Al -Verteilung in koexistierendem Granat und Fassait zu untersuchen, kamen zusätzlich die Zusammensetzungen ($Di_{50}FTS_{25}CATS_{25}$) $70(andr_{50}gro_{50})$ 30 und ($Di_{75}FTS_{12,5}CATS_{12,5}$) $70(andr_{50}gro_{50})$ 30 zur Untersuchung.

Die Zusammensetzung der koexistierenden gar_{ss} und cpx_{ss} Mischkristalle für die Temperaturen 800° und $1000^\circ C$ bei oxyhydrierten Drucken von 0,5 und 5,0 kb sind in Tab.IV eingetragen. Abb. 28b zeigt die K_D -Werte für die einzelnen Konodenpaare. Im Vergleich zu den Werten der Konode $58(CaSiO_3) + 42(Fe_2O_3) - 58(CaSiO_3) + 42(Al_2O_3)$ ist für die Temperaturen 800° und $1000^\circ C$ keine signifikante Änderung erkennbar. Eine stärkere Streuung der Meßwerte ist auf den wesentlich größeren Fehler bei der Ermittlung der ternären cpx -Mischkristallzusammensetzung (Gitter-

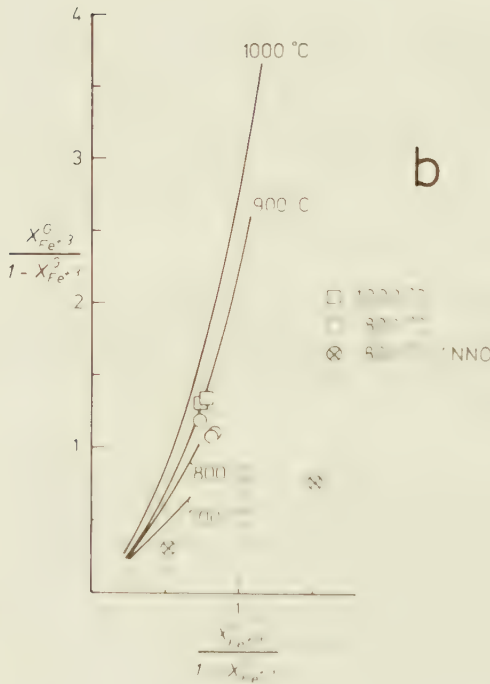
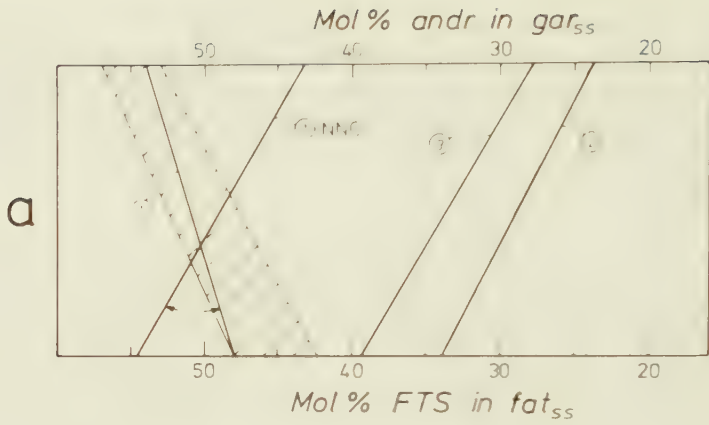


Abb. 28. Lage der bindenden Konoden zwischen gar_{ss} und fat_{ss} (Abb. a) der Zusammensetzungen $30(andr_{50}gro_{50}) + 70(Di_{50}FTS_{25}CATS_{25})$ Fortsetzung S. 71

konstantenbestimmung) zurückzuführen. Zudem wurde bei der Zusammensetzung der gar-Mischkristalle eine eventuell vorhandene Pyrop-Komponente nicht berücksichtigt.

Versuche bei definierter Sauerstoffugazität (NNO) ergaben hingegen deutlich abweichende K_D -Werte (Abb. 28b). Die bindenden Knoten zwischen gar_{ss} und cpx_{ss} sind in Abb. 28a dargestellt. Es zeigt sich, daß bei isobar, isothermen Bedingungen eine Erniedrigung der Sauerstoffugazität (NNO gegenüber PtO_2) zu einer Anreicherung der FTS-Komponente im cpx_{ss} bei gleichzeitiger Abnahme von $\text{Ca}_3\text{Fe}_2^{+3}\text{Si}_3\text{O}_{12}$ im gar_{ss} führt. Neben der Temperatur beeinflusst demnach auch die Sauerstoffugazität die Fe^{+3}/Al -Verteilung koexistierender Granate und Fassaite.

-
- und $30(\text{an}_{50}\text{gro}_{50}) + 70(\text{Di}_{75}\text{FTS}_{12,5}\text{CATS}_{12,5})$ sowie deren K_D -Werte (Abb. b).
- Abb. a. 1 Zusammensetzung $30(\text{andr}_{50}\text{gro}_{50}) + 70(\text{Di}_{50}\text{FTS}_{25}\text{CATS}_{25})$ bei PtO_2 - und NNO-Puffer und $800^\circ\text{C}/0,5 \text{ kb}$.
- 2 Zusammensetzung $\text{Di}_{30}\text{FTS}_{30}\text{CATS}_{40}$ bei $800^\circ\text{C}/0,5 \text{ kb}$ und einer durch NNO kontrollierten Sauerstoffugazität.
- 3 Granat-Fassait (-Spinell) Fels, Monzoni, Norditalien (Leistner, 1973). Die Zusammensetzung von Granat und Fassait wurde röntgenographisch ermittelt; Daten s. Tab. V und VI, diese Arbeit.
- Abb. b. zeigt die K_D -Werte o.a. Zusammensetzungen im Vergleich zu den experimentellen Daten entlang der Konode $58(\text{CaSiO}_3) + 42(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 58(\text{CaSiO}_3) + 42(\text{Al}_2\text{O}_3)$.

D. PETROLOGISCHE DISKUSSION

Der Stabilitätsbereich von Fassait in der Fläche $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaFe}_2^{+3}\text{SiO}_6$ - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ kann aufgrund der experimentellen Bearbeitung im Temperaturbereich 600° - 1000°C bei Drucken bis 5,0 kb abgegrenzt werden (Abb. 24). Es erhebt sich nun die Frage, welche Aussagekraft die experimentellen Ergebnisse in Bezug auf natürlich gebildete Fassait und fassaitische Augite metamorpher und magmatischer Paragenesen haben.

Metamorph gebildeter Fassait ist von Kontaktaureolen basischer bis intermediärer Intrusiva gegen mergelige Kalke und Dolomite bekannt. Sein Auftreten ist auf Kontaktnähe und Einschlüsse im Magmatit beschränkt. Somit liegen die Entstehungstemperaturen im Bereich der Pyroxen Hornfels- und Sanidinitfazies. Der Bildungsdruck ist der thermometamorphen Entstehung entsprechend gering. Die Bildungsbedingungen magmatischer Fassait in Alkalibasalten und ihren Derivaten sind hohe Temperaturen bei variablen Drucken (Huckenholz, 1973).

Eine Inspektion der Analysen natürlicher Fassait und fassaitischer Augite aus metamorphen und magmatischen Paragenesen führten Huckenholz et al. (1974) durch. Ihre Daten sind im Dreieck $\text{Di} (\text{CaMgSi}_2\text{O}_6)$ - $\text{FTS} (\text{CaFe}_2^{+3}\text{SiO}_6)$ - $\text{CATS} (\text{CaAl}_2\text{SiO}_6)$ (Abb. 29) eingetragen.

Sämtliche Analysenpunkte natürlicher Fassait liegen innerhalb des bei 800°C , 0,5 kb experimentell ermittelten crx_{ss} -Stabilitätsfeldes. Dies gilt auch für 700° - 750°C (1 atm extrapoliert). Die allgemeine Auffassung, die Löslichkeit von CATS-Komponente im Klinopyroxen (Fassait) sei geobarometrisch nutzbar (Kushiro, 1962; O'Hara, 1967), ist somit nicht zutreffend. Wie aus Abb. 29 hervorgeht, gilt die Zunahme der Löslichkeit von CATS mit Zunahme des Druckes nur entlang der Konode $\text{Di} - \text{CATS}$ bzw. ganz auf der CATS-Seite. Natürliche Fassait und fassaitische Augite enthalten neben Titan $\pm$ FTS-Komponente. Bei Hinzutreten von FTS-Komponente überdeckt der Stabilitätsbereich von Fassait bei Atmosphärendruck

weite Teile der Fläche Di - FTS - CATS (Hijikata & Onuma, 1969; Huckenholz et al., 1974). Die CATS-Komponente verliert somit ihre Bedeutung für hohe Bildungsdrucke.

Dies wird auch am kombinierten P - T Diagramm für die Systeme $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (- H_2O), $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (- H_2O) und $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (- H_2O) (Abb.30) deutlich. Für diese Systeme sind folgende ternären und quaternären Begrenzungsreaktionen bekannt:

$\text{andr} = \text{pwo} + \text{hem}$

$\text{andr} + \text{V} = \text{Liquid}$

Huckenholz & Yoder (1971)

$\text{andr} + \text{hem} + \text{V} = \text{Liquid}$

$\text{gro} + \text{cor} = \text{an} + \text{geh}$

$\text{gro} + \text{an} + \text{geh} + \text{V} = \text{Liquid}$

$\text{geh} + \text{an} + \text{V} = \text{cor} + \text{Liquid}$ Huckenholz et al. (1975)

$\text{gro} + \text{geh} + \text{cor} + \text{V} = \text{Liquid}$

$\text{gro} + \text{cor} + \text{V} = \text{Liquid}$

$\text{gro} + \text{cor} = \text{CATS}$

$\text{an} + \text{geh} + \text{cor} = \text{CATS}$

Hays (1965)

$\text{fat}_{\text{ss}} + \text{V} = \text{Liquid} + \text{weitere Phasen}$ Hölzl (pers. Mitteilung)

$\text{hem}_{\text{ss}} + \text{gar}_{\text{ss}} + \text{cor}_{\text{ss}} = \text{fat}_{\text{ss}}$ Kap. C.I.2.

Die Phase $\text{CaFe}_2^{+3}\text{SiO}_6$ (FTS) ist weder unter anhydrischen noch unter oxyhydrischen Bedingungen stabil. Bei anhydrischen Bedingungen fanden Huckenholz & Yoder (1971) $\text{andr} + \text{hem}$ als stabile Phasenassoziation, und unter oxyhydrischen Drucken bildet $\text{andr} + \text{hem} + \text{V}$ die stabile Paragenese.

Für die Zusammensetzung $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ (CATS) liegen bei anhydrischen Drucken zwei Bildungsreaktionen vor : $\text{gro} + \text{cor} = \text{CATS}$ und $\text{an} + \text{geh} + \text{cor} = \text{CATS}$. Diese Reaktionen schneiden die Reaktionskurve $\text{an} + \text{geh} = \text{gro} + \text{cor}$ im invarianten Punkt bei

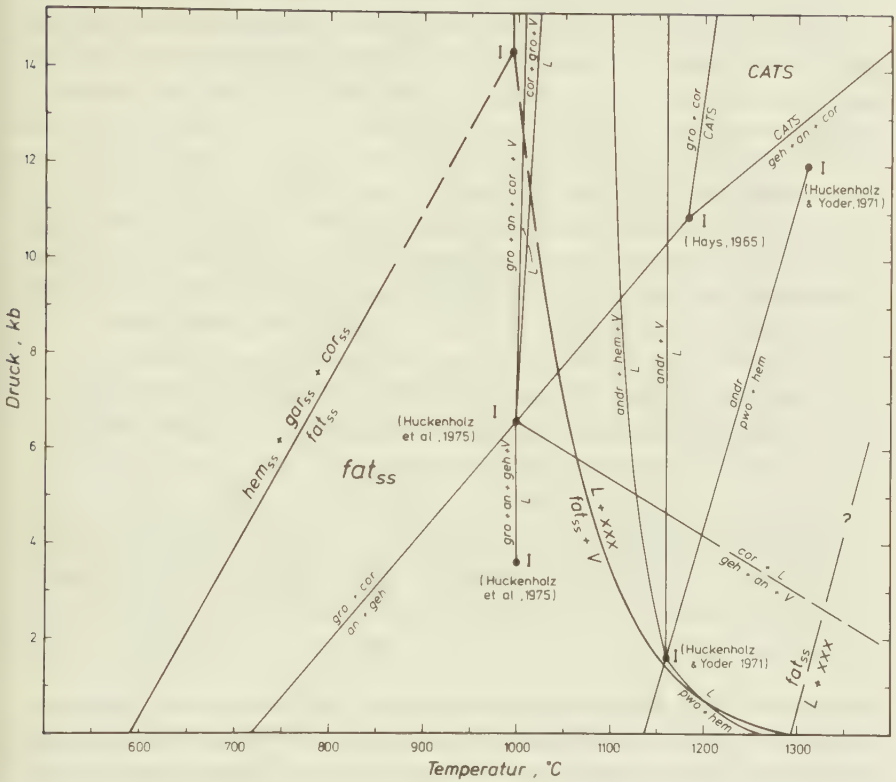


Abb. 30. Kombiniertes P - T Diagramm der Systeme $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 (-\text{H}_2\text{O})$, $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 (-\text{H}_2\text{O})$ und $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 (-\text{H}_2\text{O})$. Das Diagramm zeigt den Stabilitätsbereich von fat-Mischkristallen bei oxyhydrischen und anhydrischen (extrapoliert) Bedingungen. I = Invarianter Punkt. Abkürzungen s. Tab.I.

1160 °C/11,6 kb (Hays, 1965). Unter hydrischen Bedingungen - H₂O-Sättigung vorausgesetzt - wird die Reaktion $an + geh = gro + cor$ bereits bei 1005 °C/6,4 kb durch die Reaktion $gro + an + geh + V = Liquid$ (Huckenholz et al., 1975) abgeschnitten, so daß es unter hydrischen Bedingungen überhaupt nicht zur Bildung von CATS kommen kann.

Die Begrenzung von fat-Mischkristall ist im P - T Diagramm unter oxyhydrischen Bedingungen durch die Reaktion $hem_{ss} + gar_{ss} + cor_{ss} = fat_{ss}$ (untere Stabilität) und $fat_{ss} + V = Liquid + \text{weitere Phasen}$ gegeben. Bei Extrapolation der Subsolidus- und Liquidusdaten sollte sich bei ± 1000 °C und ± 14 kb ein invarianter Punkt mit den Phasen fat_{ss} , hem_{ss} , gar_{ss} , cor_{ss} , V und L im Gleichgewicht ergeben. Oberhalb dieses invarianten Punktes reagieren $hem_{ss} + gar_{ss} + cor_{ss} + V$ direkt zu Liquid. Fat-Mischkristalle sind nicht mehr stabil.

In dem kombinierten P - T Diagramm (Abb.30) ist weiterhin die vermutliche Steigung der Reaktion $fat_{ss} = L + \text{weitere Phasen}$ bei anhydrischen Bedingungen eingetragen. Bei Extrapolation zu höheren Drucken zeigt sich, daß das Stabilitätsfeld von fat-Mischkristallen den Stabilitätsbereich von CATS ($CaAl_2SiO_6$) überdeckt.

Somit zeigen sowohl die phasenpetrologische Bearbeitung des Systems $CaO - SiO_2 - Fe_2O_3 - Al_2O_3$ als auch der Vergleich der experimentell gefundenen Fassait-Stabilität mit natürlichen Fassaiten, daß die Löslichkeit von CATS-Komponente geobarometrisch nicht verwendbar ist.

Neben den Reaktionen $gro + cor = CATS$ und $an + geh + cor = CATS$ bildet sich CATS nach der Reaktion $CaAl_2Si_2O_8 (an) = CaAl_2SiO_6 + SiO_2$. Harriya & Kennedy (1968) untersuchten diese Reaktion und ermittelten als Stabilitätsbereich von CATS in Koexistenz mit SiO_2 Temperaturen zwischen 1350 °C und 1500 °C bei Drucken (anhydrisch) oberhalb 30 kb. Zu ähnlichen Resultaten kommt Wood (1976) im System $CaMgSi_2O_6 - CaAl_2Si_2O_8 - SiO_2$. Neben SiO_2 vermag Diopsid bei 1300 °C/25 kb 60 Mol% CATS zu lösen. Diese Daten liegen weit oberhalb der Stabilität von reinem CATS (Hays, 1965). Die

Paragenese CATS + SiO₂ bedingt somit sehr hohe anhydrische Bildungsdrucke. Hydrische Bedingungen führen allgemein zum Absinken des Solidus, so daß bei hydrischen Drucken das Stabilitätsfeld von CATS + SiO₂ gar nicht erreicht wird.

Die Koexistenz von fat-Mischkristallen mit SiO₂ dürfte, aufgrund folgender Überlegungen, ebenfalls auszuschließen sein. Die Bildungsreaktion für fat-Mischkristall (592 °C/1 atm) lautet: $\text{hem}_{\text{ss}} + \text{gar}_{\text{ss}} + \text{cor}_{\text{ss}} = \text{fat}_{\text{ss}}$, wobei der Granatmischkristall die Zusammensetzung $\text{and}_{26}\text{gro}_{74}$ aufweist. Nach Lindhuber (mündl. Mitteilung) ist dieser Granat_{ss} in Koexistenz mit SiO₂ bereits knapp oberhalb 500 °C/1 atm nicht mehr stabil. Es bildet sich vielmehr die Phasenassoziation gar_{ss} (andr-reicher) + an + wo + Quarz aus. Somit kann es in Gegenwart von freien SiO₂-Polymorphen gar nicht zur Bildung von fat-Mischkristall kommen, da sich bereits unterhalb der fat-Bildungsreaktion die stabilen Flächen $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{cor}$ und $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{hem}_{\text{ss}}$ bilden werden, welche die Konode $\text{fat}_{\text{ss}} + \text{SiO}_2$ abschneiden. Dies steht im Einklang mit der Beobachtung von Tilley (1938), der bei einer Durchsicht der Fassaitparagenesen erkannte, daß Fassait nie mit Quarz koexistiert.

Insgesamt zeigt sich, daß die Bildungsbedingungen natürlicher Fassaite unabhängig von Druck und Temperatur sind. Sie beruhen vielmehr auf geeignetem Chemismus. Voraussetzung ist Kieselsäuredefizit. Gleichzeitig sind hohe Fe⁺³- und Al-Gehalte sowie ein geeigneter Sauerstoffpartialdruck notwendig, damit es zur Bildung von Fassait kommen kann. Diese Voraussetzungen sind bei mergeligen Kalken und Dolomiten, der Bildungsformation thermometamorpher Fassaite, gegeben.

Die experimentelle Bestimmung der Fe⁺³/Al-Verhältnisse der Phasenassoziation $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{fat}_{\text{ss}}$ im System CaO - SiO₂ - Fe₂O₃ - Al₂O₃ (Kap. C.IV.) belegt eine Abhängigkeit des

$$K_D = \frac{x_{\text{Fe}}^{\text{G}+3}}{1 - x_{\text{Fe}}^{\text{G}+3}} \cdot \frac{1 - x_{\text{Fe}}^{\text{C}+3}}{x_{\text{Fe}}^{\text{C}+3}} \quad \text{von der Temperatur.}$$

Der K_D -Wert besitzt somit eine geothermometrische Aussagekraft. Steigende Temperatur - der Druck kann variabel sein - begünstigt den Einbau von Fe^{+3} im Granat, so daß sich die bindenden Konoden zwischen gar_{ss} und fat_{ss} gegen den Uhrzeigersinn drehen (Abb.25). Dieser Effekt macht sich bei eisenreichen Ausgangszusammensetzungen (Phasenassoziation $gar_{ss} + fat_{ss} + hem_{ss}$) sehr stark bemerkbar. Mit zunehmendem Al_2O_3 -Gehalt verringert sich die Drehung der bindenden Konoden und erreicht für die Al_2O_3 -reichste Zusammensetzung stets $K_D = 1$.

Isotherme Druckänderung schlägt sich zwar nicht in einer merklichen Variation der Fe^{+3}/Al -Verteilung nieder, doch findet sie in der kompositionellen Erweiterung des Feldes $gar_{ss} + fat_{ss}$ ihren Ausdruck. Am deutlichsten zeigt sich dies an der 1000 °C-Isothermen (Abb.27). Bei 0,5 kb variiert K_D zwischen 2,96 und 1,85 und bei 5,0 kb im Bereich 2,60 - 1,17. Bei bekannter Bildungstemperatur der Paragenese Granat/Fassait ist es also durchaus möglich, anhand der Fe^{+3}/Al -Verhältnisse den Bildungsdruck abzuschätzen. Bei niedrigen Temperaturen, 800 °C und darunter, ist allerdings keine klare Abgrenzung möglich (Abb.27).

Abb. 31 stellt Fe^{+3}/Al -Verhältnisse natürlicher Fassait/Granat Paragenesen (nach Huckenholz et al., 1974) im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen dar. Es zeigt sich, daß die weite Streuung der Werte natürlicher Paragenese nicht mit den experimentellen Befunden des Systems $CaO - SiO_2 - Fe_2O_3 - Al_2O_3$ erklärt werden kann. Der Einfluß von Mg auf die Fe^{+3}/Al -Verteilung in koexistierenden gar_{ss} und cpx_{ss} ist, wenn überhaupt vorhanden, gering (Kap. C.IV.).

Demgegenüber wirkt sich die bei der Bildung herrschende Sauerstoffugazität stark auf die Fe^{+3}/Al -Verhältnisse im Granat und Fassait aus. Versuche bei 800 °C/0,5 kb und einem durch NNO kontrollierten Sauerstoffpartialdruck bedingen eine deutliche Drehung der bindenden Konoden (Abb.28).

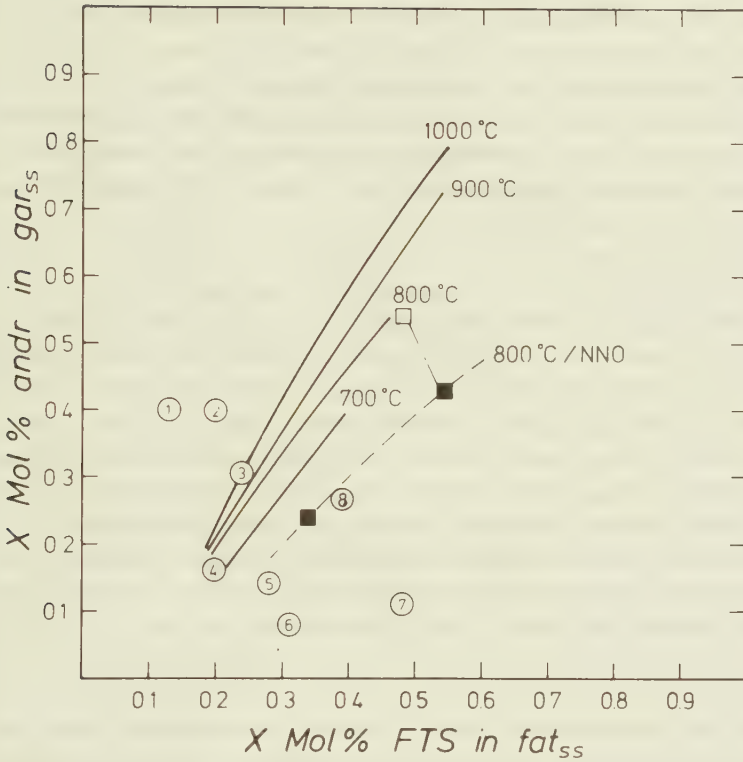


Abb. 31. ROZEBOOM-Diagramm ($X \text{ Mol\% Andradit in gar}_{ss}$ gegen $X \text{ Mol\% FTS in fat}_{ss}$) für koexistierende Granate und Fassaite. Die Isothermen 700°, 800°, 900° und 1000 °C beruhen auf Messungen entlang der Konode $58(\text{CaSiO}_3) + 42(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 58(\text{CaSiO}_3) + 42(\text{Al}_2\text{O}_3)$. Offenes Quadrat: Zusammensetzung $30(\text{andr}_{50}\text{gro}_{50}) + 70(\text{Di}_{50}\text{FTS}_{25}\text{CATS}_{25})$ bei 800 °C/0,5 kb mit PtO_2 -Puffer. Ausgefülltes Quadrat: obige Zusammensetzung und Zusammensetzung $\text{Di}_{30}\text{FTS}_{30}\text{CATS}_{40}$ bei 800 °C/0,5 kb und eine durch NNO kontrollierte Sauerstoffugazität. Nummern in Kreisen beziehen sich auf folgende, natürliche Vorkommen (nach Hukkenholz et al., 1974):

- 1 Olivinfelseinschluß, Magnet Heights, Bushveld Komplex, Südafrika; Pyroxen-Granat-Zone (Willemse & Bensch, 1964).
- 2 Pyroxenfelseinschluß, Groothoek, Bushveld Komplex, Südafrika (Willemse & Bensch, 1964):

Fortsetzung Seite 84

Weiterhin sind in Abb.20 die Fe^{+3}/Al -Verhältnisse koexistierender Granate und Fassaite aus Monzoni Fassa-Tal/Norditalien eingetragen (K_D -Werte s. Tab.V und VI). Bei den Proben handelt es sich um Kalksilikate der Paragenese Granat - Fassaite (- Spinell) (Leistner, 1973). Es zeigt sich, daß, von der Parallelverschiebung abgesehen, eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten bei einer durch Nickel-Nickeloxid kontrollierten Sauerstoffugazität besteht.

Die Abhängigkeit der Fe^{+3}/Al -Verteilung von der Sauerstoffugazität wird auch bei Experimenten im System $CaO - SiO_2 - Fe_2O_3 - FeO - Al_2O_3$ deutlich. Während unter atmosphärischen Bedingungen (hohe Sauerstoffugazität) der thermisch stabilste Granat die Zusammensetzung $and_{98}gro_2$ aufweist (Huckenholz et al., 1974) ist dies bei einer durch NNO kontrollierten Sauerstoffugazität gar_{ss} ($and_{39}gro_{61}$) (Kap. C.II.). Fat-Mischkristalle der Reihe FTS - CATS sind unter diesen Bedingungen überhaupt nicht mehr stabil. Tritt jedoch Diopsid-Komponente hinzu, so bleibt - wie orientierende Versuche beweisen - die spx -Struktur stabil, und Fassaite bildet sich somit auch bei einer durch NNO kontrollierten Sauerstoffugazität.

Die Fe^{+3}/Al -Verhältnisse koexistierender Granate und Fassaite werden durch Temperatur, Chemismus (Mg-Gehalt beim Fassaite, Mg-Gehalt beim Granat?), Sauerstoffugazität und Druck (im Zusammenhang mit der Sauerstoffugazität) kontrolliert. Aufgrund dieser komplexen Verhältnisse ist ein Vergleich experimenteller Befunde mit natürlichen Paragenese sehr erschwert.

* Montzoni Granat-Fassaite, Monzoni Fassa-Tal, Norditalien, Fassaite-Komplex, Fassa-Tal (Williams & Schreyer, 1966). Zusammensetzung des Granats (YFM) von Lokalität E, Granat von Lokalität F.

4 Spinell-Fassaite Fels, Helena, Montana (Knopf & Lee, 1957).

5 Spinell-Granat-Fels, Fassaite-Granat-Fels, Fassaite-Granat-Fels, Fassaite-Granat-Fels (Sobolev, 1969).

6 Fassaite-Granat-Fels, Monzoni, Norditalien. Durchschnitt von drei Fassaite-Granat-Fels, Nr. 4, 5 und 6. Granat-Zusammensetzung nach optischen und röntgenographischen Bestimmungen (Huckenholz, unveröff.).

7 Diopsid-Granat-Fels, Fassaite-Fels, Fassaite-Fels, Fassaite-Fels (Burnham, 1969).

8 Granat-Fassaite-Spinell Fels, Monzoni, Norditalien (Leistner, 1973).

Röntgenographisch bestimmte Granat- und Fassaite-Zusammensetzung Tab. V.

E. ZUSAMMENFASSUNG

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Einfluß von Druck auf die Löslichkeit von CATS-Komponente im Fassait zu klären, um das Verständnis der Bildungsbedingungen der Paragenese Fassait + Grandit zu vertiefen. Für die Klärung der Frage wurden experimentell die Ausdehnung des Stabilitätsfeldes von Fassait-Mischkristallen der Fläche $\text{Di} (\text{CaMgSi}_2\text{O}_6) - \text{FTS} (\text{CaFe}^{+3}_2\text{SiO}_6) - \text{CATS} (\text{CaAl}_2\text{SiO}_6)$ sowie die Fe^{+3}/Al -Verteilung der Phasenassoziation $\text{gar}_{\text{ss}} (\text{Ca}_3(\text{Al}, \text{Fe}^{+3})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}) + \text{fat}_{\text{ss}} (\text{Ca}(\text{Al}, \text{Fe}^{+3})(\text{Si}_1, \text{Al}, \text{Fe}^{+3})_2\text{SiO}_6)$ in Abhängigkeit von Druck und Temperatur untersucht.

Das Stabilitätsfeld von Fassait im Konzentrationsdreieck $\text{Di} - \text{FTS} - \text{CATS}$ wird in erster Linie von der Temperatur kontrolliert. Bei hoher Temperatur steht bei Ansteigen des Druckes einer Ausdehnung des Mischkristallfeldes ganz auf der CATS-Seite (für natürliche Fassaite nicht relevant) eine Reduzierung des Stabilitätsbereiches auf der FTS-Seite gegenüber. Bei niedrigen Temperaturen hingegen bewirkt Druckerhöhung sowohl auf der FTS-Seite als auch auf der CATS-Seite eine Einschränkung des Fassait-Stabilitätsfeldes und führt bei $T^{\circ}\text{C} = 592 + 28 P \text{ (kb)}$ zum Instabilwerden der Mischreihe $\text{FTS} - \text{CATS}$. Darüberhinausgehende Temperaturerniedrigung bzw. Druckerhöhung schränken das Fassait-Mischkristallfeld weiter in Richtung Diopsid ein. Druckzunahme allein vermag also nicht das Stabilitätsfeld zur CATS-Komponente hin zu erweitern.

Bezüglich der Fe^{+3}/Al -Verteilung koexistierender Fassaite und Grandite zeigt die experimentelle Bearbeitung der Phasenassoziation $\text{gar}_{\text{ss}} + \text{fat}_{\text{ss}}$ eine Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten. Temperaturerhöhung begünstigt den Einbau von Andradit-Komponente im gar_{ss} , während gleichzeitig der fat -Mischkristall an FTS-Komponente verarmt. Eine Abhängigkeit der Fe^{+3}/Al -Verteilung vom Druck war nicht meßbar.

Dagegen hat die bei der Bildung herrschende Sauerstoffugazität, wie orientierende Versuche zeigen, einen wesentlichen Einfluß auf die Fe^{+3}/Al -Verteilung in koexistierenden Fassaiten und Granditen.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen somit, daß die Löslichkeit von CATS-Komponente im Fassait keine geobarometrische Aussagekraft besitzt.

F. A N H A N G

Tabelle I Chemische Zusammensetzung der Phasen dieser Untersuchung
(Atomgewichte nach American Chemical Society, 1929).

Phase/ Zusammensetzung	Abkürzung	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO
Diopsid CaMgSi ₂ O ₆	Di	55,48	25,90	18,62	--	--	--
"Tschermak- Moleküle"							
FTS CaFe ₂ ⁺³ SiO ₆	FTS	21,78	20,33	--	--	57,89	--
CATS CaAl ₂ SiO ₆	CATS	27,54	25,71	--	46,75	--	--
MFTS MgFe ₂ ⁺³ SiO ₆	MFTS	23,10	--	15,50	--	61,40	--
MATS MgAl ₂ SiO ₆	MATS	29,69	--	19,93	50,38	--	--
Andradit Ca ₃ Fe ₂ ⁺³ Si ₃ O ₁₂	andr	35,46	33,11	--	--	31,43	--
Grossular Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	gro	40,01	37,35	22,64	--	--	--
Pyrop Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	py	44,70	--	30,01	25,29	--	--
Khocharit Mg ₃ Fe ₂ ⁺³ Si ₃ O ₁₂	kho	39,10	--	26,25	--	34,65	--
Gehlenit Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	geh	21,91	40,91	37,18	--	--	--
Ökermanit Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	ak	44,07	41,14	14,79	--	--	--

Phase/ Zusammensetzung	Abkürzung	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO
Forsterit Mg ₂ SiO ₄	fo	42,69	--	57,31	--	--	--
Anorthit CaAl ₂ Si ₂ O ₈	an	43,19	20,16	--	36,65	--	--
Wollastonit/ Pseudowollastonit CaSiO ₃	wo/ pwo	51,72	48,28	--	--	--	--
Hibonit CaAl ₁₂ O ₁₉	CA ₆	--	8,40	--	91,60	--	--
Hämatit Fe ₂ O ₃	hem	--	--	--	--	100,00	--
Korund Al ₂ O ₃	cor	--	--	--	100,00	--	--
Magnetit Fe ⁺³ Fe ⁺² O ₄	mt	--	--	--	--	68,97	31,03
Hercynit Al ₂ Fe ⁺² O ₄	her	--	--	--	58,66	--	41,34
Granatmisch- kristalle	gar _{ss}						
Mischkristalle der Reihe FTS -CATS	fat _{ss}						
Mischkristalle der Flächen Di - FTS - CATS Di - CATS - MATS	cp _x _{ss}						
Mischkristalle der Reihe ak - geh	mel _{ss}						
Mischkristalle der Reihe mt - her	sp _{ss}						

Tabelle II Untersuchungsergebnisse im System $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$.
 Phasen, die als metastabil oder reliktsch angesehen werden, sind in Klammern gesetzt. Als Ausgangsmaterial kamen Gläser (ooo) oder deren bei $1050^\circ\text{C}/1\text{ atm}$ gebildeten Kristallite zur Anwendung. Abkürzungen s. Tab. I.
 Ist nur die Versuchstemperatur angegeben, so wurde der Versuch bei 1 atm durchgeführt. h = Stunden, d = Tage; Sp. = Spuren

Temperatur $^\circ\text{C}/$ Druck	Versuchs- dauer	Ausgangs- material	Reaktionsprodukte
---------------------------------------	--------------------	-----------------------	-------------------

Konode $\text{FTS} (\text{CaFe}^{+3}_2\text{SiO}_6) - \text{CATS} (\text{CaAl}_2\text{SiO}_6)$
 -----2-----6-----

Zusammensetzung: fat = $\text{FTS}_{55,8}\text{CATS}_{44,2}$

800/0,5 kb	2 d	ooo	fat _{ss} + Sp. gar _{ss} + hem _{ss}
850/2,0 kb	2 d	ooo	fat _{ss} + gar _{ss} + hem _{ss}

Zusammensetzung: $\text{FTS}_{50}\text{CATS}_{50}$

700/0,5 kb	2 d	xxx	fat _{ss} + gar _{ss} + hem _{ss}
800/2,0 kb	2 d	xxx	fat _{ss}
850/2,0 kb	2 d	xxx	fat _{ss}

Zusammensetzung: $\text{FTS}_{45}\text{CATS}_{55}$

700/0,5 kb	2 d	xxx	fat _{ss}
700/2,0 kb	2 d	xxx	fat _{ss} + gar _{ss} + hem _{ss}
800/2,0 kb	2 d	xxx	fat _{ss}

Zusammensetzung: $\text{FTS}_{40}\text{CATS}_{60}$

1400	15 min	xxx	L
1370	30 min	xxx	L + CA _{6 ss}
1340	1 h	xxx	L + X _{ss} + CA _{6 ss}
1320	1 d	xxx	L + an + X _{ss} + CA _{6 ss}
1305	1 h	xxx	L + an + X _{ss}
1288	30 min	xxx	L + an + fat _{ss} + X _{ss}
1285	1 h	xxx	fat _{ss}
1270	1 d	ooo	fat _{ss}

Temperatur, °C/ Druck	Versuchs- dauer	Ausgangs- material	Reaktionsprodukte
1250	2 d	ooo	fat _{ss}
1250	2 d	xxx	fat _{ss}
1100	11 d	ooo	fat _{ss}
1050	180 d	ooo	fat _{ss}
790/6,0 kb	14 h	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}
770/6,0 kb	15 h	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}
750/6,0 kb	15 h	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + cor _{ss}
700/0,5 kb	2 d	ooo	fat _{ss}
700/2,0 kb	2 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}
690/4,0 kb	6 h	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + cor _{ss}
650/0,5 kb	2 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}
640/2,0 kb	4 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + cor _{ss}
620/0,5 kb	4 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}
610/0,5 kb	4 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + cor _{ss} (fat _{ss})

Zusammensetzung: FTS₃₅ CATS₆₅

1400	20 min	xxx	L + CA ₆ ss
1370	1 h	xxx	L + CA ₆ ss
1350	1 h	xxx	L + CA ₆ ss
1320	15 h	xxx	L + an + X _{ss} + CA ₆ ss
1310	90 min	xxx	L + an + X _{ss} + CA ₆ ss
1300	1 h	xxx	L + an + X _{ss}
1290	30 min	xxx	L + an + fat _{ss} + X _{ss}
1285	1 h	xxx	fat _{ss} + an + geh _{ss} + X _{ss}
1280	90 min	xxx	fat _{ss} + an + geh _{ss} + X _{ss}
1270	1 d	ooo	fat _{ss} + an + geh _{ss} + X _{ss} ?
1250	2 d	ooo	fat _{ss} + an + geh _{ss} + CA ₆ ss
1250	2 d	xxx	fat _{ss} + an + geh _{ss} + CA ₆ ss
1230	3 d	ooo	fat _{ss} (geh _{ss})
1230	3 d	xxx	fat _{ss}
1050	54 d	ooo	fat _{ss}

Zusammensetzung: FTS₃₀ CATS₇₀

1450	20 min	xxx	L
------	--------	-----	---

Temperatur °C/ Druck	Versuchs- dauer	Ausgangs- material	Reaktionsprodukte
1400	20 min	xxx	L + CA ₆ ss
1340	1 h	xxx	L + CA ₆ ss
1320	4 h	xxx	L + an + X _{ss} + CA ₆ ss
1310	90 min	ooo	L + an + X _{ss} + CA ₆ ss
1300	15 h	xxx	L + an + X _{ss}
1290	30 min	xxx	L + an + X _{ss} + (geh _{ss})
1280	90 min	xxx	fat _{ss} + an + geh _{ss} + X _{ss}
1250	2 d	xxx	fat _{ss} + an + geh _{ss} + X _{ss} ? + CA ₆ ss ?
1230	3 d	xxx	fat _{ss} + an + geh _{ss} + CA ₆ ss
1200	2 d	ooo	fat _{ss} + (geh _{ss})
1200	2 d	xxx	fat _{ss} + (geh _{ss})
1050	60 d	ooo	fat _{ss}
790/6,0 kb	14 h	ooo	fat _{ss} + gar _{ss} + cor _{ss} + (hem _{ss})
770/6,0 kb	15 h	ooo	fat _{ss} (wenig) + gar _{ss} + cor _{ss} + (hem _{ss})
750/6,0 kb	15 h	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + cor _{ss}
710/4,0 kb	8 h	ooo	fat _{ss} + gar _{ss} + cor _{ss} + (hem _{ss})
700/2,0 kb	2 d	ooo	fat _{ss}
690/4,0 kb	6 h	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + cor _{ss} (fat _{ss})
650/0,5 kb	2 d	ooo	fat _{ss}

Zusammensetzung: FTS₂₅ CATS₇₅

1450	20 min	xxx	L + CA ₆ ss
1310	90 min	ooo	L + an + CA ₆ ss + X _{ss} ?
1300	2 h	xxx	L + an + X _{ss} + CA ₆ ss
1295	1 d	ooo	L + an + X _{ss} + (geh _{ss})
1280	1 d	xxx	fat _{ss} + an + geh _{ss} + X _{ss}
1250	2 d	ooo	fat _{ss} + an + geh _{ss} + CA ₆ ss
1250	2 d	xxx	fat _{ss} + an + geh _{ss} + CA ₆ ss
1170	4 d	xxx	fat _{ss} + an + geh _{ss} + CA ₆ ss
1130	7 d	ooo	fat _{ss} + (geh _{ss})
1130	7 d	xxx	fat _{ss}
1050	54 d	ooo	fat _{ss}
700/2,0 kb	2 d	ooo	fat _{ss} + gar _{ss} + cor _{ss}
700/0,5 kb	2 d	ooo	fat _{ss}

Temperatur °C/ Druck	Versuchs- dauer	Ausgangs- material	Reaktionsprodukte
-------------------------	--------------------	-----------------------	-------------------

Zusammensetzung: FTS₂₀ CATS₈₀

1340	5 h	xxx	L + CA ₆ ss
1330	1 h	xxx	L + CA ₆ ss
1325	1 d	xxx	L + an + CA ₆ ss
1300	2 h	xxx	L + an + CA ₆ ss + (geh _{ss})
1295	30 min	xxx	an + geh _{ss} + CA ₆ ss
1270	1 d	ooo	an + geh _{ss} + CA ₆ ss
1200	3 d	ooo	fat _{ss} + an + geh _{ss} + CA ₆ ss
1200	3 d	xxx	fat _{ss} + an + geh _{ss} + CA ₆ ss
1050	68 d	ooo	fat _{ss} + an + geh _{ss} + CA ₆ ss
790/6,0 kb	14 h	ooo	gar _{ss} + fat _{ss} + cor _{ss}
770/6,0 kb	15 h	ooo	gar _{ss} + Sp. fat _{ss} + cor _{ss}
750/6,0 kb	15 h	ooo	hem _{ss} (wenig) + gar _{ss} + cor _{ss}
710/4,0 kb	8 h	ooo	gar _{ss} + fat _{ss} + cor _{ss}
690/4,0 kb	6 h	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + cor _{ss} + Sp. fat _{ss}
670/3,0 kb	3 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + cor _{ss}
600/0,5 kb	3 d	ooo	hem _{ss} (wenig) + gar _{ss} + cor _{ss}
590/0,5 kb	4 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + cor _{ss}

Zusammensetzung: FTS₁₅ CATS₈₅

1350	3 h	ooo	L + CA ₆ ss
1330	1 d	ooo	L + an + CA ₆ ss
1310	30 min	xxx	L + an + CA ₆ ss (geh _{ss})
1280	1 d	ooo	an + geh _{ss} + CA ₆ ss
1190	5 d	ooo	an + geh _{ss} + CA ₆ ss + Sp. fat _{ss} ?
1190	5 d	xxx	fat _{ss} + an + geh _{ss} + CA ₆ ss
1150	6 d	ooo	fat _{ss} + an + geh _{ss} + CA ₆ ss
1050	64 d	ooo	fat _{ss} + an + geh _{ss} + CA ₆ ss
770/6,0 kb	15 h	ooo	gar _{ss} + cor _{ss} + Sp. fat _{ss}
770/6,0 kb	15 h	ooo	gar _{ss} + cor _{ss} + Sp. hem _{ss}
600/0,5 kb	4 d	ooo	hem _{ss} (wenig) + gar _{ss} + cor _{ss}
590/0,5 kb	4 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + cor _{ss}

Temperatur, °C/ Druck	Versuchs- dauer	Ausgangs- material	Reaktionsprodukte
--------------------------	--------------------	-----------------------	-------------------

Zusammensetzung: FTS₁₀ CATS₉₀

1370	30 min	ooo	L + CA ₆ ss
1350	3 h	ooo	L + an + CA ₆ ss
1330	90 min	ooo	L + an + CA ₆ ss + (geh _{ss})
1200	3 d	xxx	an + geh _{ss} + CA ₆ ss
1150	7 d	ooo	an + geh _{ss} + CA ₆ ss
1100	22 d	ooo	fat _{ss} + an + geh _{ss} + CA ₆ ss
1050	73 d	ooo	fat _{ss} + an + geh _{ss} + CA ₆ ss

Zusammensetzung: FTS₀₅ CATS₉₅

1400	30 min	ooo	L + CA ₆ ss
1370	2 h	ooo	L + an + CA ₆ ss
1350	45 min	xxx	L + an + CA ₆ ss + (geh _{ss})
1305	1 h	ooo	an + geh _{ss} + CA ₆ ss
1050	68 d	ooo	an + geh _{ss} + CA ₆ ss + Sp. fat _{ss} ?

Zusammensetzung: CATS₁₀₀ = CaAl₂SiO₆

1530	30 min	xxx	L + CA ₆ (cor)
1400	30 min	ooo	L + CA ₆ (cor)
1380	15 h	ooo	L + an + CA ₆ (cor)
1360	4 h	xxx	an + geh + CA ₆ + L ? (cor)
1350	45 min	xxx	an + geh + CA ₆ (cor)
1050	50 d	ooo	an + geh + CA ₆

Konode 58(CaSiO₃)+42(Fe₂O₃) - 58(CaSiO₃)+42(Al₂O₃)
 -----3-----23-----3-----23-----

Zusammensetzung: 58(CaSiO₃)+38(Fe₂O₃)+4(Al₂O₃)

1050	70 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss} (wenig)
950/0,5 kb	1 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} (mt _{ss})
900/1,0 kb	1 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss}
900/0,5 kb	1 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss}
800/2,0 kb	11 d	xxx	hem _{ss} + gar _{ss}

Temperatur, °C/ Druck	Versuchs- dauer	Ausgangs- material	Reaktionsprodukte
700/2,0 kb	31 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss}
700/2,0 kb	31 d	xxx	hem _{ss} + gar _{ss}

Zusammensetzung: $58(\text{CaSiO}_3) + 34(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 8(\text{Al}_2\text{O}_3)$

1050	74 d	ooo	gar _{ss} + fat _{ss} (Sp. hem _{ss})
1000/5,0 kb	2 h	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}
1000/2,0 kb	2 h	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}
950/0,5 kb	5 h	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}
900/2,0 kb	2 h	ooo	hem _{ss} in Sp. + gar _{ss} + fat _{ss}
900/1,0 kb	1 h	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}
900/0,5 kb	12 h	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss} in Sp.
800/2,0 kb	15 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss}
800/1,0 kb	11 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss} (wenig)
800/0,5 kb	14 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss} in Sp. ?
800/0,5 kb	14 d	xxx	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}
700/2,0 kb	31 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss}
700/2,0 kb	31 d	xxx	hem _{ss} + gar _{ss} (fat _{ss} ?)
700/1,0 kb	28 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + (mt _{ss})
700/0,5 kb	20 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss}
700/0,5 kb	20 d	xxx	hem _{ss} + gar _{ss} + (fat _{ss})
600/1,0 kb	46 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss}

Zusammensetzung: $58(\text{CaSiO}_3) + 30(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 12(\text{Al}_2\text{O}_3)$

1050	82 d	ooo	gar _{ss} + fat _{ss}
1000/5,0 kb	2 h	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}
1000/2,0 kb	2 h	ooo	hem _{ss} in Sp. + gar _{ss} + fat _{ss}
1000/0,5 kb	3 h	ooo	gar _{ss} + fat _{ss}
950/1,0 kb	2,5 h	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}
950/0,5 kb	2,5 h	ooo	gar _{ss} + fat _{ss} + Sp. hem _{ss}
900/2,0 kb	2 h	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}
900/1,0 kb	1 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}
900/0,5 kb	1 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}
800/1,0 kb	23 d	xxx	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}
800/1,0 kb	15 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss} (wenig)

Temperatur, °C/ Druck	Versuchs- dauer	Ausgangs- material	Reaktionsprodukte
800/0,5 kb	14 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}
700/2,0 kb	31 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss}
700/2,0 kb	31 d	xxx	hem _{ss} + gar _{ss}
700/0,5 kb	28 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}
600/0,5 kb	43 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + (Sp. an)

Zusammensetzung: $58(\text{CaSiO}_3) + 26(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 16(\text{Al}_2\text{O}_3)$

1000/5,0 kb	2 h	ooo	gar _{ss} + fat _{ss}
1000/2,0 kb	2 h	ooo	gar _{ss} + fat _{ss}
1000/0,5 kb	3 h	ooo	gar _{ss} + fat _{ss}
950/0,5 kb	2 h	ooo	gar _{ss} + fat _{ss} + (hem _{ss} in Sp.)
900/5,0 kb	5 h	ooo	hem _{ss} (wenig) + gar _{ss} + fat _{ss}
900/2,0 kb	2 h	ooo	hem _{ss} (wenig) + gar _{ss} + fat _{ss}
900/1,0 kb	12 h	ooo	gar _{ss} + fat _{ss}
900/0,5 kb	1 d	ooo	gar _{ss} + fat _{ss} (hem _{ss})
800/4,0 kb	17 h	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}
800/2,0 kb	12 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss} (wenig)
800/1,0 kb	2 d	xxx	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}
800/0,5 kb	5 d	ooo	hem _{ss} in Sp. + gar _{ss} + fat _{ss}
700/2,0 kb	31 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}
700/0,5 kb	27 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}
600/2,0 kb	44 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss}
600/2,0 kb	44 d	xxx	hem _{ss} + gar _{ss} + (fat _{ss})
600/1,0 kb	23 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss}
600/1,0 kb	23 d	xxx	hem _{ss} + gar _{ss} + (fat _{ss})
600/0,5 kb	43 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} (Sp. fat _{ss})

Zusammensetzung: $58(\text{CaSiO}_3) + 22(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 20(\text{Al}_2\text{O}_3)$

1000/5,0 kb	2 h	ooo	gar _{ss} + fat _{ss}
1000/0,5 kb	2 h	ooo	gar _{ss} + fat _{ss} + wenig an + geh _{ss}
1000/0,5 kb	2 h	xxx	gar _{ss} + fat _{ss} + an + geh _{ss}
950/0,5 kb	1 d	ooo	gar _{ss} + fat _{ss}
900/2,0 kb	2 h	ooo	gar _{ss} + fat _{ss} (hem _{ss})
900/1,0 kb	12 h	ooo	gar _{ss} + fat _{ss}

Temperatur, °C/ Druck	Versuchs- dauer	Ausgangs- material	Reaktionsprodukte
900/0,5 kb	1 d	ooo	gar _{ss} + fat _{ss}
800/4,0 kb	1 h	ooo	hem _{ss} (wenig) + gar _{ss} + fat _{ss}
800/2,0 kb	1 d	ooo	gar _{ss} + fat _{ss} (hem _{ss})
800/1,0 kb	17 d	ooo	gar _{ss} + fat _{ss}
800/0,5 kb	14 d	ooo	gar _{ss} + fat _{ss}
700/2,0 kb	31 d	ooo	hem _{ss} (viel) + gar _{ss} + fat _{ss}
700/2,0 kb	31 d	xxx	hem _{ss} (wenig) + gar _{ss} + fat _{ss}
700/1,0 kb	26 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}
700/0,5 kb	12 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}
650/3,0 kb	3 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + cor _{ss}
650/0,5 kb	2 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}
640/1,0 kb	7 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}
600/2,0 kb	44 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + cor _{ss}
600/2,0 kb	44 d	xxx	hem _{ss} + gar _{ss} + Sp. cor _{ss} + (fat _{ss} viel)
600/0,5 kb	43 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + cor _{ss}
600/0,5 kb	4 d	xxx	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}

Zusammensetzung: $58(\text{CaSiO}_3) + 18(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 24(\text{Al}_2\text{O}_3)$

1050	67 d	ooo	wo in Sp. + fat _{ss} + an + geh _{ss}
1000/5,0 kb	2 h	ooo	gar _{ss} + fat _{ss}
1000/2,0 kb	2 h	ooo	gar _{ss} + fat _{ss} + an + geh _{ss}
1020/0,5 kb	5 h	xxx	gar _{ss} + fat _{ss} + an + geh _{ss}
1000/0,5 kb	5 h	ooo	gar _{ss} + fat _{ss} + an + geh _{ss}
1000/0,5 kb	5 h	xxx	gar _{ss} + fat _{ss} + an + geh _{ss}
950/1,0 kb	3 h	ooo	gar _{ss} + fat _{ss} + an + geh _{ss}
950/0,5 kb	2 h	ooo	gar _{ss} + fat _{ss} + an + geh _{ss}
900/2,0 kb	2 h	ooo	gar _{ss} + fat _{ss}
900/1,0 kb	1 d	ooo	gar _{ss} + fat _{ss}
900/0,5 kb	1 d	ooo	gar _{ss} + fat _{ss} + (Sp. an + geh _{ss})
850/0,5 kb	1 d	xxx	gar _{ss} + fat _{ss}
800/2,0 kb	1 d	ooo	gar _{ss} + fat _{ss}
800/2,0 kb	1 d	xxx	gar _{ss} + fat _{ss}
800/1,0 kb	1 d	ooo	gar _{ss} + fat _{ss}
800/0,5 kb	1 d	ooo	gar _{ss} + fat _{ss}
800/0,5 kb	1 d	xxx	gar _{ss} + fat _{ss}

Temperatur, °C/ Druck	Versuchs- dauer	Ausgangs- material	Reaktionsprodukte
700/2,0 kb	11 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}
700/0,5 kb	12 d	ooo	gar _{ss} + fat _{ss} (hem _{ss})
670/2,0 kb	7 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss} (wenig)
650/3,0 kb	3 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + cor _{ss}
650/2,0 kb	7 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss} in Sp. (cor _{ss})
650/0,5 kb	2 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}
620/0,5 kb	4 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}
610/0,5 kb	4 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss} (cor _{ss})
600/1,0 kb	23 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + cor _{ss}

Zusammensetzung: $58(\text{CaSiO}_3) + 14(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 28(\text{Al}_2\text{O}_3)$

1050	92 d	ooo	fat _{ss} + an + geh _{ss}
1020/0,5 kb	5 h	xxx	gar _{ss} + fat _{ss} + an + geh _{ss}
1000/5,0 kb	2 h	ooo	gar _{ss} + fat _{ss}
1000/2,0 kb	2 h	ooo	gar _{ss} + fat _{ss} + an + geh _{ss}
1000/0,5 kb	2,5 h	ooo	gar _{ss} + fat _{ss} + an + geh _{ss}
950/0,5 kb	2,5 h	ooo	gar _{ss} + fat _{ss} + an + geh _{ss}
900/2,0 kb	2 h	ooo	gar _{ss} + fat _{ss} + (wenig an + geh _{ss})
900/1,0 kb	1 d	ooo	gar _{ss} + fat _{ss} + an + geh _{ss}
900/0,5 kb	1 d	ooo	gar _{ss} + fat _{ss} + an + geh _{ss}
850/2,0 kb	2 d	xxx	gar _{ss} + fat _{ss}
850/1,0 kb	2 d	xxx	gar _{ss} + fat _{ss} + an + geh _{ss}
850/0,5 kb	2 d	xxx	gar _{ss} + fat _{ss} + an + geh _{ss}
830/0,5 kb	3 d	xxx	gar _{ss} + fat _{ss} + an + geh _{ss}
800/2,0 kb	16 d	ooo	gar _{ss} + fat _{ss}
800/0,5 kb	2 d	xxx	gar _{ss} + fat _{ss}
700/0,5 kb	28 d	ooo	gar _{ss} + fat _{ss}
650/3,0 kb	7 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + cor _{ss}
630/0,5 kb	7 d	ooo	gar _{ss} + fat _{ss}
600/0,5 kb	43 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}

Zusammensetzung: $58(\text{CaSiO}_3) + 10(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 32(\text{Al}_2\text{O}_3)$

1050	85 d	ooo	fat _{ss} + an + geh _{ss}
1000/5,0 kb	2 h	ooo	gar _{ss} + fat _{ss} + an + geh _{ss}

Temperatur, °C/ Druck	Versuchs- dauer	Ausgangs- material	Reaktionsprodukte
1000/2,0 kb	2 h	ooo	fat _{ss} + an + geh _{ss} + gar _{ss} ?
1000/0,5 kb	2,5 h	ooo	fat _{ss} + an + geh _{ss}
950/1,0 kb	2 5 h	ooo	gar _{ss} in Sp. + fat _{ss} + an + geh _{ss}
900/2,0 kb	2 h	ooo	gar _{ss} + fat _{ss} + an + geh _{ss}
900/1,0 kb	1 d	ooo	gar _{ss} + fat _{ss} + an + geh _{ss}
900/0,5 kb	1 d	ooo	gar _{ss} in Sp. + fat _{ss} + an + geh _{ss}
880/0,5 kb	1 d	ooo	gar _{ss} + fat _{ss} + an + geh _{ss}
820/2,0 kb	4 d	xxx	gar _{ss} + fat _{ss} + an + geh _{ss}
800/4,0 kb	17 h	ooo	gar _{ss} + fat _{ss} + cor _{ss} (wenig)
800/2,0 kb	16 d	xxx	gar _{ss} + fat _{ss} + cor _{ss} (an + geh _{ss})
800/1,0 kb	15 d	ooo	gar _{ss} + fat _{ss} + an + geh _{ss}
800/0,5 kb	14 d	ooo	gar _{ss} + fat _{ss} + an + geh _{ss}
750/0,5 kb	4 d	xxx	gar _{ss} + fat _{ss} + an + geh _{ss}
740/0,5 kb	5 d	xxx	gar _{ss} + fat _{ss} + cor _{ss} (Sp. an + geh _{ss})
700/0,5 kb	28 d	ooo	gar _{ss} + fat _{ss} + cor _{ss} (an + geh _{ss})
670/2,0 kb	7 d	ooo	gar _{ss} + fat _{ss} + cor _{ss}
650/2,0 kb	7 d	ooo	gar _{ss} + fat _{ss} + cor _{ss} (hem _{ss})
650/3,0 kb	3 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + cor _{ss}
650/0,5 kb	20 d	xxx	gar _{ss} + fat _{ss} + cor _{ss} (wenig)
640/2,0 kb	4 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + cor _{ss}
610/0,5 kb	4 d	ooo	gar _{ss} + fat _{ss} + Sp. cor _{ss} (hem _{ss})
600/0,5 kb	43 d	ooo	hem _{ss} + gar _{ss} + cor _{ss}

Zusammensetzung: $58(\text{CaSiO}_3) + 6(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 36(\text{Al}_2\text{O}_3)$

1050	125 d	ooo	fat _{ss} + an + geh _{ss} + CA ₆ ss
1000/2,0 kb	2 h	ooo	fat _{ss} + an + geh _{ss} + cor _{ss} ?
1000/0,5 kb	1,5 h	ooo	fat _{ss} + an + geh _{ss}
900/2,0 kb	2 h	ooo	fat _{ss} + an + geh _{ss}
800/2,0 kb	16 d	ooo	gar _{ss} + cor _{ss} (an + geh _{ss})
800/2,0 kb	16 d	xxx	gar _{ss} + cor _{ss} (an + geh _{ss})
800/1,0 kb	10 d	xxx	fat _{ss} + an + geh _{ss}
800/0,5 kb	20 d	ooo	fat _{ss} + an + geh _{ss}
700/1,0 kb	32 d	ooo	gar _{ss} + cor _{ss} + fat _{ss} ?
600/0,5 kb	43 d	ooo	gar _{ss} + cor _{ss} (hem _{ss})

Temperatur, °C/ Druck	Versuchs- dauer	Ausgangs- material	Reaktionsmaterial
--------------------------	--------------------	-----------------------	-------------------

Zusammensetzung: $58(\text{CaSiO}_3) + 2(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 40(\text{Al}_2\text{O}_3)$

1050	95 d	ooo	an + geh _{ss} + CA ₆ ss fat _{ss} ?
1000/0,5 kb	1,5 h	ooo	fat _{ss} + an + geh _{ss} + cor _{ss}
900/2,0 kb	2 h	ooo	fat _{ss} + an + geh _{ss} + cor _{ss}
900/0,5 kb	1 d	ooo	fat _{ss} + an + geh _{ss} + cor _{ss}
800/2,0 kb	8 d	xxx	gar _{ss} + cor _{ss}
800/0,5 kb	2 d	xxx	an + geh _{ss} + cor _{ss} (fat _{ss} ?)
770/1,0 kb	5 d	xxx	fat _{ss} + an + geh _{ss} + cor _{ss}
750/1,0 kb	3 d	xxx	gar _{ss} + cor _{ss}
700/0,5 kb	20 d	ooo	gar _{ss} + cor _{ss} (an + geh _{ss})
600/0,5 kb	43 d	ooo	gar _{ss} + cor _{ss} (Sp. an + geh _{ss})

Tabelle III Untersuchungsergebnisse im System $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ bei einer durch Nickel - Nickeloxid kontrollierten Sauerstoffugazität. Erklärungen s. Tab. II, Abkürzungen s. Tab. I.

Zusammensetzung: $58(\text{CaSiO}_3) + 38(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 4(\text{Al}_2\text{O}_3)$

1000/0,5 kb	2 h	ooo	gar _{ss} + wo + sp _{ss}
900/0,5 kb	7 d	ooo	gar _{ss} + wo + sp _{ss}
850/0,5 kb	8 d	ooo	gar _{ss} + wo + mt _{ss}
800/2,0 kb	3 d	xxx	gar _{ss} + mt _{ss}
800/0,5 kb	13 d	ooo	gar _{ss} + mt _{ss}
800/0,5 kb	13 d	xxx	gar _{ss} + mt _{ss}
750/0,5 kb	18 d	xxx	gar _{ss} + mt _{ss}
700/2,0 kb	3 d	xxx	gar _{ss} + mt _{ss}

Zusammensetzung: $58(\text{CaSiO}_3) + 34(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 8(\text{Al}_2\text{O}_3)$

1020/0,5 kb	2,5 h	ooo	wo + sp _{ss} + an + geh
1000/0,5 kb	5 h	ooo	wo + sp _{ss} + gar _{ss} ? + Sp. an + geh
985/0,5 kb	1 d	xxx	gar _{ss} + wo + sp _{ss}
975/0,5 kb	1 d	ooo	gar _{ss} + wo + sp _{ss}
900/2,0 kb	6 h	ooo	gar _{ss} + wo + sp _{ss}

Temperatur, °C/ Druck	Versuchs- dauer	Ausgangs- material	Reaktionsprodukte
--------------------------	--------------------	-----------------------	-------------------

900/0,5 kb	7 d	ooo	gar _{ss} + wo + sp _{ss}
850/0,5 kb	9 d	xxx	gar _{ss} + wo (wenig) + mt _{ss}
800/0,5 kb	13 d	ooo	gar _{ss} + mt _{ss}
750/0,5 kb	18 d	xxx	gar _{ss} + mt _{ss}

Zusammensetzung: $58(\text{CaSiO}_3) + 30(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 12(\text{Al}_2\text{O}_3)$

1020/0,5 kb	2,5 h	ooo	wo + sp _{ss} + an + geh
975/0,5 kb	1 d	ooo	gar _{ss} + sp _{ss} + wenig an + geh
950/0,5 kb	1 d	ooo	gar _{ss} + sp _{ss}
900/2,0 kb	6 h	ooo	gar _{ss} + sp _{ss}
900/0,5 kb	5 d	ooo	gar _{ss} + sp _{ss}
900/0,5 kb	5 d	xxx	gar _{ss} + sp _{ss}
800/0,5 kb	14 d	xxx	gar _{ss} + mt _{ss}
700/2,0 kb	3 d	ooo	gar _{ss} + mt _{ss}
700/0,5 kb	5 d	ooo	gar _{ss} + mt _{ss}

Zusammensetzung: $58(\text{CaSiO}_3) + 26(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 16(\text{Al}_2\text{O}_3)$

1020/0,5 kb	2,5 h	ooo	wo + sp _{ss} + an + geh (gar _{ss} ?)
1000/0,5 kb	5 h	ooo	gar _{ss} + sp _{ss} + an + geh
975/0,5 kb	1 d	ooo	gar _{ss} + sp _{ss} + an + geh
900/2,0 kb	6 h	ooo	gar _{ss} + sp _{ss}
800/0,5 kb	6 d	xxx	gar _{ss} + mt _{ss}
700/2,0 kb	3 d	ooo	gar _{ss} + mt _{ss}

Zusammensetzung: $58(\text{CaSiO}_3) + 22(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 20(\text{Al}_2\text{O}_3)$

975/0,5 kb	1 d	ooo	gar _{ss} + sp _{ss} + an + geh
900/2,0 kb	6 h	ooo	gar _{ss} + sp _{ss} + an + geh
900/0,5 kb	4 d	ooo	gar _{ss} + sp _{ss} + an + geh
800/2,0 kb	3 d	xxx	gar _{ss} + mt _{ss} + her _{ss} in Sp.
800/1,0 kb	8 d	xxx	gar _{ss} + mt _{ss} + wenig an + geh
700/0,5 kb	5 d	ooo	gar _{ss} + mt _{ss} + her _{ss}

Temperatur, °C/ Druck	Versuchs- dauer	Ausgangs- material	Reaktionsprodukte
--------------------------	--------------------	-----------------------	-------------------

Zusammensetzung: $58(\text{CaSiO}_3) + 18(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 24(\text{Al}_2\text{O}_3)$

900/2,0 kb	6 h	ooo	gar _{ss} + sp _{ss} + an + geh
850/0,5 kb	7 d	ooo	gar _{ss} + mt _{ss} + an + geh
800/1,0 kb	8 d	xxx	gar _{ss} + mt _{ss} + an + geh
700/2,0 kb	4 d	ooo	gar _{ss} + mt _{ss} + her _{ss}

Zusammensetzung: $58(\text{CaSiO}_3) + 14(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 28(\text{Al}_2\text{O}_3)$

1020/0,5 kb	2,5 h	ooo	sp _{ss} + an + geh + wo ?
950/0,5 kb	1 d	ooo	gar _{ss} + sp _{ss} + an + geh
900/2,0 kb	6 h	ooo	gar _{ss} + sp _{ss} + an + geh
800/0,5 kb	3 d	ooo	gar _{ss} + mt _{ss} + an + geh
700/2,0 kb	4 d	ooo	gar _{ss} + mt _{ss} + her _{ss}
700/0,5 kb	5 d	ooo	gar _{ss} + mt _{ss} + her _{ss}

Zusammensetzung: $58(\text{CaSiO}_3) + 10(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 32(\text{Al}_2\text{O}_3)$

900/2,0 kb	6 h	ooo	gar _{ss} + sp _{ss} + an + geh
900/0,5 kb	3 d	xxx	sp _{ss} + an + geh + Sp. gar _{ss}
850/0,5 kb	3 d	xxx	her _{ss} + an + geh + Sp. gar _{ss}
810/2,0 kb	4 d	xxx	gar _{ss} + her _{ss} + an + geh
700/2,0 kb	4 d	ooo	gar _{ss} + her _{ss} + cor
700/2,0 kb	14 d	xxx	gar _{ss} + her _{ss} + cor

Zusammensetzung: $58(\text{CaSiO}_3) + 6(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 36(\text{Al}_2\text{O}_3)$

950/0,5 kb	1 d	ooo	sp _{ss} + an + geh + cor
900/2,0 kb	6 h	ooo	sp _{ss} + an + geh
900/0,5 kb	3 d	xxx	sp _{ss} + an + geh
850/0,5 kb	3 d	xxx	mt _{ss} + an + geh
800/2,0 kb	8 d	xxx	gar _{ss} + her _{ss} + cor
800/0,5 kb	3 d	ooo	gar _{ss} (wenig) + her _{ss} + an + geh
700/2,0 kb	4 d	ooo	gar _{ss} + her _{ss} + cor

Temperatur, °C/ Druck	Versuchs- dauer	Ausgangs- material	Reaktionsprodukte
--------------------------	--------------------	-----------------------	-------------------

Mg-haltige Zusammensetzungen:

Zusammensetzung: $\text{Di}_{85} \text{FTS}_{15}$

800/0,5 kb	3 d	ooo	$\text{cpx}_{ss} + \text{gar}_{ss} + \text{sp}_{ss}?$
------------	-----	-----	---

700/2,0 kb	4 d	ooo	$\text{cpx}_{ss} + \text{gar}_{ss} + \text{sp}_{ss}?$
------------	-----	-----	---

Zusammensetzung: $\text{Di}_{30} \text{FTS}_{30} \text{CATS}_{40}$

800/0,5 kb	3 d	ooo	$\text{cpx}_{ss} + \text{gar}_{ss} + \text{sp}_{ss}?$ (an + geh ?)
------------	-----	-----	--

700/2,0 kb	4 d	ooo	$\text{cpx}_{ss} + \text{gar}_{ss} + \text{sp}_{ss}?$
------------	-----	-----	---

Zusammensetzung: $30(\text{andr}_{50} \text{gro}_{50}) + 70(\text{Di}_{50} \text{FTS}_{25} \text{CATS}_{25})$

900/0,5 kb	1 d	ooo	$\text{gar}_{ss} + \text{cpx}_{ss} + \text{sp}_{ss}?$ + an + geh
------------	-----	-----	--

800/0,5 kb	3 d	ooo	$\text{gar}_{ss} + \text{cpx}_{ss} + \text{Sp. an} + \text{geh} (\text{sp}_{ss}?)$
------------	-----	-----	--

Tabelle IV Untersuchungsergebnisse im System $\text{Ca} - \text{Mg} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Bei Zusammensetzungen, die innerhalb des quaternären Systems liegen, konnten aufgrund der komplexen Verhältnisse die Reaktionsprodukte teilweise nur unvollständig identifiziert werden. Erklärungen s. Tab. II; Abkürzungen s. Tab. I.

Konode $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (Di) - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ (CATS)

Zusammensetzung: $\text{Di}_{90} \text{CATS}_{10}$

1270	3 h	ooo	cpx_{ss}
------	-----	-----	-------------------

1200	4 d	ooo	cpx_{ss}
------	-----	-----	-------------------

1050	80 d	ooo	cpx_{ss}
------	------	-----	-------------------

700/3,0 kb	4 d	ooo	cpx_{ss}
------------	-----	-----	-------------------

Zusammensetzung: $\text{Di}_{80} \text{CATS}_{20}$

1250	3 h	ooo	L + cpx_{ss}
------	-----	-----	-----------------------

1230	2 d	ooo	cpx_{ss}
------	-----	-----	-------------------

Temperatur, °C/ Druck	Versuchs- dauer	Ausgangs- material	Reaktionsprodukte
1100	74 d	ooo	cpx _{ss} (geh)
1050	200 d	ooo	cpx _{ss}
1000/0,5 kb	1 d	xxx	cpx _{ss}
700/3,0 kb	4 d	ooo	cpx _{ss}
600/5,0 kb	4 d	xxx	cpx _{ss}

Zusammensetzung: Di₇₀ CATS₃₀

1270	2 h	ooo	L + cpx _{ss}
1250	3 h	ooo	L + cpx _{ss}
1230	2 d	ooo	cpx _{ss} + an + mel _{ss} + sp ?
1100	74 d	ooo	cpx _{ss} + an + mel _{ss} + sp ?
1050	150 d	ooo	cpx _{ss} + an + mel _{ss} + sp ?
1000/0,5 kb	1 d	xxx	cpx _{ss} + (Sp. mel _{ss})
900/5,0 kb	4 h	ooo	cpx _{ss}
900/0,5 kb	6 d	ooo	cpx _{ss}
800/3,0 kb	2 d	ooo	cpx _{ss} (Sp. gar _{ss})
700/4,0 kb	2 d	ooo	cpx _{ss} (Sp. gar _{ss})
600/5,0 kb	4 d	xxx	cpx _{ss} (wenig gar _{ss} + an ?)
600/0,5 kb	4 d	xxx	cpx _{ss} (gar _{ss})

Zusammensetzung: Di₆₀ CATS₄₀

1270	2 h	ooo	L + an
1250	14 h	ooo	L + an
1230	2 d	ooo	L in Sp. + cpx _{ss} + an
1100	13 d	ooo	cpx _{ss} + an + mel _{ss} + sp
1050	85 d	ooo	cpx _{ss} + an + mel _{ss} + sp
1000/5,0 kb	3 h	xxx	cpx _{ss}
1000/0,5 kb	1 d	xxx	cpx _{ss} + (Sp. mel _{ss})
900/5,0 kb	4 h	ooo	cpx _{ss}
900/0,5 kb	6 d	ooo	cpx _{ss} + (Sp. mel _{ss})
870/1,0 kb	3 d	xxx	cpx _{ss} + (wenig mel _{ss} + gar _{ss} ?)
840/1,0 kb	2 d	xxx	cpx _{ss} + (Sp. gar _{ss})
600/5,0 kb	4 d	xxx	cpx _{ss} + gar _{ss} + an + sp

Temperatur, °C/ Druck	Versuchs- dauer	Ausgangs- material	Reaktionsprodukte
--------------------------	--------------------	-----------------------	-------------------

Zusammensetzung: Di₅₀ CATS₅₀

1270	2 h	ooo	L + an + sp
1250	3,5 h	ooo	L + an + sp
1230	2 d	ooo	L in Sp. + an + mel _{ss} + sp
1150	9 d	ooo	mel + an + sp cpx _{ss} ?
1050	100 d	ooo	mel _{ss} + an + sp cpx _{ss} ?
1000/5,0 kb	3 h	xxx	cpx _{ss} (Sp.gar _{ss})
1000/0,5 kb	1 d	xxx	cpx _{ss} + an + mel _{ss} + sp
930/3,0 kb	1 d	xxx	cpx _{ss} + (Sp. mel _{ss}
900/5,0 kb	4 h	ooo	cpx _{ss} + (Sp. gar _{ss}
900/0,5 kb	6 d	ooo	cpx _{ss} + an + mel _{ss} + sp
855/1,0 kb	2 d	xxx	cpx _{ss} + gar _{ss} + an + sp
800/1,0 kb	3 d	xxx	cpx _{ss} + gar _{ss} + an + sp
600/5,0 kb	4 d	xxx	cpx _{ss} + gar _{ss} + an + sp

Zusammensetzung: Di₄₀ CATS₆₀

1270	2 h	ooo	L + an + sp
1250	3 5 h	ooo	L + an + mel + sp
1230	2 d	ooo	an + mel _{ss} + sp L?
1200	3 d	ooo	an + mel _{ss} + sp
1050	85 d	ooo	an + mel _{ss} + sp
1000/5,0 kb	3 h	xxx	cpx _{ss} + (Sp. gar _{ss})
1000/0,5 kb	12 h	xxx	cpx _{ss} + an + mel _{ss} + sp
930/3,0 kb	1 d	xxx	cpx _{ss} + wenig an + mel + sp ?
900/5,0 kb	5 h	xxx	cpx _{ss} + (Sp. gar _{ss})
900/1,0 kb	3 d	xxx	cpx _{ss} + an + mel _{ss} + sp
870/1,0 kb	3 d	xxx	cpx _{ss} + an + mel _{ss} + sp
840/1,0 kb	2 d	xxx	cpx _{ss} + gar _{ss} + an + sp

Zusammensetzung: Di₂₀ CATS₈₀

1050	50 d	ooo	an + mel _{ss} + sp
1000/5,0 kb	3 h	xxx	cpx _{ss} + an + mel _{ss} + sp
950/5,0 kb	5 h	ooo	gar _{ss} + an + mel _{ss} + sp (cpx _{ss} ?)

Temperatur, °C/ Druck	Versuchs- dauer	Ausgangs- material	Reaktionsprodukte
930/3,0 kb	1 d	ooo	an + mel _{ss} + sp
930/3,0 kb	1 d	xxx	an + mel _{ss} + sp
800/5,0 kb	7 h	xxx	gar _{ss} + an + sp + cor
780/1,0 kb	2 d	xxx	gar _{ss} + an + mel _{ss} + sp

Konode $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (Di) - $\text{MgAl}_2\text{SiO}_6$ (MATS)

Zusammensetzung: Di₉₀ MATS₁₀

1250	2 d	ooo	cpx _{ss}
1200	2 d	ooo	cpx _{ss}
1050	70 d	ooo	cpx _{ss}
900/5,0 kb	4 h	ooo	cpx _{ss}
900/0,5 kb	6 d	ooo	cpx _{ss}
700/3,0 kb	5 d	ooo	cpx _{ss}

Zusammensetzung: Di₈₀ MATS₂₀

1250	2 d	ooo	cpx _{ss} + an + fo
1200	2 d	ooo	cpx _{ss} + an + fo ?
1050	76 d	ooo	cpx _{ss} + Sp. an + fo
900/5,0 kb	4 h	ooo	cpx _{ss} + an + fo
900/0,5 kb	6 d	ooo	cpx _{ss} + an + fo
700/3,0 kb	5 d	ooo	cpx _{ss} + an + fo

Zusammensetzung: Di₇₀ MATS₃₀

1250	1 d	ooo	cpx _{ss} + an + fo
1050	86 d	ooo	cpx _{ss} + an + fo
900/5,0 kb	4 h	ooo	cpx _{ss} + an + fo
700/3,0 kb	18 d	ooo	cpx _{ss} + an + fo

Zusammensetzung: Di₆₀ MATS₄₀

1250	1 d	ooo	cpx _{ss} + an + fo
1050	67 d	ooo	cpx _{ss} (wenig) + an + fo
700/3,0 kb	18 d	ooo	cpx _{ss} + an + fo

Temperatur, °C/ Druck	Versuchs dauer	Ausgangs- material	Reaktionsprodukte
--------------------------	-------------------	-----------------------	-------------------

Konode $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (Di) - $\text{CaFe}^{+3}_2\text{SiO}_6$ (FTS)

Zusammensetzung: $\text{Di}_{85}\text{FTS}_{15}$

1050	60 d	ooo	cpx_{ss}
1000/5,0 kb	3 h	xxx	cpx_{ss} + wenig andr + hem
1000/0,5 kb	4 h	xxx	cpx_{ss}
800/5,0 kb	7 h	xxx	cpx_{ss} + andr + hem
800/0,5 kb	3 d	ooo	cpx_{ss} (hem)
600/5,0 kb	4 d	xxx	cpx_{ss} + andr + hem
600/2,5 kb	4 d	ooo	cpx_{ss} + andr + hem

Zusammensetzung: $\text{Di}_{75}\text{FTS}_{25}$

1000/5,0 kb	3 h	xxx	cpx_{ss} + andr + hem
1000/0,5 kb	2,5 h	xxx	cpx_{ss} + andr + hem
800/5,0 kb	7 h	xxx	cpx_{ss} + andr + hem
800/2,5 kb	2 d	xxx	cpx_{ss} + andr + hem
800/0,5 kb	3 d	xxx	cpx_{ss} + andr + ehm
600/5,0 kb	4 d	xxx	cpx_{ss} + andr + hem
600/0,5 kb	10 d	xxx	cpx_{ss} + andr + hem

Zusammensetzung: $\text{Di}_{68,9}\text{FTS}_{31,1}$

1000/0,5 kb	2,5 h	xxx	cpx_{ss} + andr + hem
800/2,0 kb	3 d	ooo	cpx_{ss} + andr + hem
800/0,5 kb	3 d	xxx	cpx_{ss} + andr + hem

Fläche $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (Di) - $\text{CaFe}^{+3}_2\text{SiO}_6$ (FTS) - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ (CATS)

Zusammensetzung: $\text{Di}_{30}\text{FTS}_{50}\text{CATS}_{20}$

1200	35 d	ooo	cpx_{ss}
600/5,0 kb	4 d	ooo	cpx_{ss} + hem_{ss} + ?

Zusammensetzung: $\text{Di}_{30}\text{FTS}_{30}\text{CATS}_{40}$

1200	35 d	ooo	cpx_{ss}
800/5,0 kb	7 h	xxx	cpx_{ss}

Temperatur, °C/ Druck	Versuchs- dauer	Ausgangs- material	Reaktionsprodukte
600/5,0 kb	4 d	xxx	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{hem}_{\text{ss}} + \text{sp} ?$
600/0,5 kb	10 d	xxx	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{hem}_{\text{ss}} + \text{sp} ?$
Zusammensetzung: Di ₃₀ FTS ₂₅ CATS ₄₅			
1200	42 d	ooo	cpx_{ss}
800/5,0 kb	7 h	ooo	cpx_{ss}
Zusammensetzung: Di ₃₀ FTS ₂₀ CATS ₅₀			
1200	30 d	ooo	cpx_{ss}
800/5,0 kb	7 h	xxx	cpx_{ss}
600/5,0 kb	4 d	xxx	$\text{gar}_{\text{ss}} + \text{hem}_{\text{ss}} + \text{sp}_{\text{ss}} ? + \text{cpx}_{\text{ss}} ?$
600/0,5 kb	10 d	xxx	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{gar}_{\text{ss}} + \text{hem}_{\text{ss}} + ?$
Zusammensetzung: Di ₃₀ FTS ₁₅ CATS ₅₅			
1200	45 d	ooo	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{mel}_{\text{ss}} + \text{sp}$
1000/5,0 kb	3 h	xxx	cpx_{ss}
1000/0,5 kb	3 h	xxx	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{wenig an} + \text{mel}_{\text{ss}} + (\text{sp})$
Zusammensetzung: Di ₃₀ FTS ₅ CATS ₆₅			
1050	63 d	ooo	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{mel}_{\text{ss}} + \text{sp} ?$
1000/5,0 kb	3 h	xxx	cpx_{ss}
1000/0,5 kb	3 h	xxx	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{mel}_{\text{ss}} + \text{sp}$
Zusammensetzung: Di ₅₀ FTS ₄₅ CATS ₅			
1050	60 d	ooo	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{wenig} (\text{hem}_{\text{ss}} + \text{gar}_{\text{ss}})$
1100	14 d	ooo	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{Sp. hem}_{\text{ss}}$
Zusammensetzung: Di ₅₀ FTS ₄₀ CATS ₁₀			
1050	63 d	ooo	cpx_{ss}
800/0,5 kb	3 d	xxx	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{Sp. hem}_{\text{ss}}$
600/5,0 kb	4 d	ooo	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{hem}_{\text{ss}} + ?$

Temperatur, °C/ Druck	Versuchs- dauer	Ausgangs- material	Reaktionsprodukte
--------------------------	--------------------	-----------------------	-------------------

Fläche $\text{CaMgSi}_{26}(\text{Di}) - \text{CaAl}_2\text{Si}_6(\text{CATS}) - \text{MgAl}_2\text{Si}_6(\text{MATS})$

Zusammensetzung: $\text{Di}_{50} \text{CATS}_{40} \text{MATS}_{10}$

1000/5,0 kb	15 h	ooo	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{sp}$
-------------	------	-----	--

850/2,0 kb	2 d	ooo	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{sp}$
------------	-----	-----	--

Zusammensetzung: $\text{Di}_{60} \text{CATS}_{30} \text{MATS}_{10}$

1000/5,0 kb	15 h	ooo	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{sp}$
-------------	------	-----	--

850/2,0 kb	2 d	ooo	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{sp}$
------------	-----	-----	--

Zusammensetzung: $\text{Di}_{60} \text{CATS}_{20} \text{MATS}_{20}$

1000/5,0 kb	15 h	ooo	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{sp}$
-------------	------	-----	--

850/2,0 kb	2 d	ooo	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{sp}$
------------	-----	-----	--

Zusammensetzung: $\text{Di}_{70} \text{CATS}_{25} \text{MATS}_5$

1000/5,0 kb	15 h	ooo	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{sp}$
-------------	------	-----	--

850/2,0 kb	2 d	ooo	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{sp}$
------------	-----	-----	--

Zusammensetzung: $30(\text{and}_{50}\text{gro}_{50}) + 70(\text{Di}_{75}\text{FTS}_{25}\text{CATS}_{10})$

1000/5,0 kb	3 h	ooo	$\text{gar}_{\text{ss}} + \text{cpx}_{\text{ss}}$
-------------	-----	-----	---

1000/0,5 kb	3 h	ooo	$\text{gar}_{\text{ss}} + \text{cpx}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{mel}_{\text{ss}} (\text{wo ?})$
-------------	-----	-----	--

900/0,5 kb	10 h	ooo	$\text{gar}_{\text{ss}} + \text{cpx}_{\text{ss}}$
------------	------	-----	---

800/5,0 kb	7 h	ooo	$\text{gar}_{\text{ss}} + \text{cpx}_{\text{ss}}$
------------	-----	-----	---

800/0,5 kb	3 d	ooo	$\text{gar}_{\text{ss}} + \text{cpx}_{\text{ss}} (\text{Sp. mel}_{\text{ss}})$
------------	-----	-----	--

600/5,0 kb	4 d	ooo	$\text{gar}_{\text{ss}} + \text{cpx}_{\text{ss}} + \text{Sp. hem}_{\text{ss}}$
------------	-----	-----	--

Zusammensetzung: $30(\text{and}_{50}\text{gro}_{50}) + 70(\text{Di}_{75}\text{FTS}_{25}\text{CATS}_{10})$

1000/5,0 kb	3 h	ooo	$\text{gar}_{\text{ss}} + \text{cpx}_{\text{ss}}$
-------------	-----	-----	---

1000/0,5 kb	3 h	ooo	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{an} + \text{mel}_{\text{ss}} + \text{sp} (\text{gar}_{\text{ss}} ?)$
-------------	-----	-----	--

800/5,0 kb	7 h	ooo	$\text{gar}_{\text{ss}} + \text{cpx}_{\text{ss}}$
------------	-----	-----	---

800/0,5 kb	3 d	ooo	$\text{gar}_{\text{ss}} + \text{cpx}_{\text{ss}}$
------------	-----	-----	---

600/5,0 kb	4 d	ooo	$\text{gar}_{\text{ss}} + \text{cpx}_{\text{ss}}$
------------	-----	-----	---

600/0,5 kb	4 d	ooo	$\text{gar}_{\text{ss}} + \text{cpx}_{\text{ss}}$
------------	-----	-----	---

Tabelle V Zusammensetzung der gar_{ss} , fat_{ss} , hem_{ss} und cor_{ss} Mischkristalle.

Temp., °C	Phasenassoziation	Gewichtsprozent			
		gro in gar _{ss}	CATS in fat _{ss}	Al ₂ O ₃ in hem _{ss}	Fe ₂ O ₃ in cor _{ss}
1. Im System CaO - SiO ₂ - Fe ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃ entlang der Konode					
<u>58(CaSiO₃) + 42(Fe₂O₃) - 58(CaSiO₃) + 42(Al₂O₃)</u>					
0,5 kb					
700	hem _{ss} + gar _{ss}	14,0	--	1,8	--
		30,5	--	3,0	--
	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}	55,5	--	3,8	--
		57,0	--	--	--
	gar _{ss} + fat _{ss} + (hem _{ss})	58,0	54,0	--	--
	gar _{ss} + fat _{ss}	67,5	62,3	--	--
		76,0	70,5	--	--
	gar _{ss} + fat _{ss} + cor _{ss}	84,2	76,0	--	4,5
800	hem _{ss} + gar _{ss}	13,5	--	2,1	--
		33,6	--	2,8	--
	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}	39,5	--	4,1	--
		44,0	43,0	3,8	--
	gar _{ss} + fat _{ss}	57,2	58,5	--	--
		62,5	62,0	--	--
		71,0	70,5	--	--
	gar _{ss} + fat _{ss} + an + geh _{ss}	72,5	--	--	--
900	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}	25,4	39,5	3,7	--
	gar _{ss} + fat _{ss}	35,5	47,0	--	--
		43,2	49,5	--	--
		53,5	60,0	--	--
	gar _{ss} + fat _{ss} + an + geh _{ss}	59,8	65,3	--	--
		55,5	69,0	--	--

Temp., °C	Phasenassoziation	Gewichtsprozente			
		grs in gar _{ss}	CATS in fat _{ss}	Al ₂ O ₃ in hem _{ss}	Fe ₂ O ₃ in cor _{ss}
1000	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}	59,3	59,3	4,3	--
	gar _{ss} + fat _{ss}	59,4	59,7	--	--
	gar _{ss} + fat _{ss} + an + geh _{ss}	55,3	55,3	--	--
		55,3	55,7	--	--
		55,3	57,3	--	--
	fat _{ss} + an + geh _{ss}	--	56,5	--	--
2,0 kb					
700	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}	59,3	59,3	4,3	--
	gar _{ss} + fat _{ss} + (hem _{ss})	59,3	59,3	--	--
	gar _{ss} + fat _{ss}	59,3	59,7	--	--
	gar _{ss} + fat _{ss} + cor _{ss}	74,3	74,3	--	--
		71,3	--	--	4,5
800	hem _{ss} + gar _{ss}	57,3	--	4,3	--
	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}	55,3	--	4,3	--
		55,3	55,3	--	--
	gar _{ss} + fat _{ss} + (hem _{ss})	55,3	55,7	--	--
	gar _{ss} + fat _{ss}	55,3	55,3	--	--
		55,3	55,3	--	--
		55,3	55,3	--	--
	gar _{ss} + fat _{ss} + cor _{ss}	55,3	55,3	--	--
		57,3	--	--	5,3
900	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}	59,3	59,3	4,0	--
	gar _{ss} + fat _{ss}	59,7	59,4	--	--
		59,3	59,3	--	--
		60,3	64,3	--	--
	gar _{ss} + fat _{ss} + an + geh _{ss}	69,7	68,0	--	--
		69,3	70,3	--	--

Temp., °C	Phasenassoziation	Gewichtsprocente			
		gro in gar _{ss}	CATS in fat _{ss}	Al ₂ O ₃ in hem _{ss}	Fe ₂ O ₃ in cor _{ss}
1000	hem _{ss} + gar _{ss} + Sp. fat _{ss}	22,8	--	4,1	--
	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}	19,5	42,3	3,7	--
	gar _{ss} + fat _{ss}	30,4	49,2	--	--
		41,8	56,5	--	--
	gar _{ss} + fat _{ss} + an + geh _{ss}	46,3	60,8	--	--
		47,1	60,2	--	--
		--	59,8	--	--
	fat _{ss} + an + geh _{ss}	--	77,5	--	--
5,0 kb					
800	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}	51,6	56,0	3,4	--
	gar _{ss} + fat _{ss}	61,2	64,7	--	--
	gar _{ss} + fat _{ss} + cor _{ss}	80,2	76,5	--	3,8
900	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}	32,5	--	4,2	--
	gar _{ss} + fat _{ss} + (hem _{ss})	31,8	48,5	--	--
	gar _{ss} + fat _{ss}	39,7	55,0	--	--
		57,8	67,5	--	--
		71,0	72,6	--	--
	gar _{ss} + fat _{ss} + cor _{ss}	80,2	79,5	--	5,3
1000	hem _{ss} + gar _{ss}	28,5	--	2,4	--
	hem _{ss} + gar _{ss} + fat _{ss}	27,3	46,5	3,6	--
	gar _{ss} + fat _{ss}	40,2	57,5	--	--
		59,5	66,0	--	--
		69,3	72,1	--	--
	gar _{ss} + fat _{ss} + an + geh _{ss}	76,7	77,4	--	--
		---	78,8	--	--

Temp., °C/ Druck	Phasenassoziation	Gewichtsprozente			
		gro in gar _{ss}	Di in cpx _{ss}	FTS in cpx _{ss}	CATS in cpx _{ss}

2. System CaO - MgO - SiO₂ - Fe₂O₃ - Al₂O₃

Zusammensetzung: 30(andr₅₀gro₅₀) + 70(Di₅₀FTS₂₅CATS₂₅)

800/5,0 kb	gar _{ss} + cpx _{ss}	47,5	50	25	25
900/0,5 kb	gar _{ss} + cpx _{ss}	43,0	56	18	26
1000/0,5 kb	gar _{ss} + cpx _{ss} + an + mel _{ss}	42,0	50	31	19
1000/5,0 kb	gar _{ss} + cpx _{ss}	40,0	49	25	26

Zusammensetzung: 30(andr₅₀gro₅₀) + 70(Di₇₅FTS_{12,5}CATS_{12,5})

800/0,5 kb	gar _{ss} + cpx _{ss}	44,8	76	14	10
800/5,0 kb	gar _{ss} + cpx _{ss}	44,6	79	11	10
1000/5,0 kb	gar _{ss} + cpx _{ss}	40,5	71	14	15

3. System CaO - MgO - SiO₂ - Fe₂O₃ - FeO - Al₂O₃ (Sauerstoffugazität ist durch Nickel-Nickeloxid kontrolliert)

Zusammensetzung: 30(andr₅₀gro₅₀) + 70(Di₅₀FTS₂₅CATS₂₅)

800/0,5 kb	gar _{ss} + cpx _{ss} (an + mel _{ss})	54,0	62	23	15
900/0,5 kb	gar _{ss} + cpx _{ss} + an + mel _{ss}	49,2	60	22	18

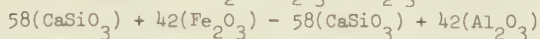
Zusammensetzung: Di₃₀FTS₃₀CATS₄₀

800/0,5 kb	gar _{ss} + cpx _{ss} + sp ?	74,0	50	20	30
Granat - Fassait (-Spinell) Fels, Monzoni, (Leistner, 1973)		70,0	59	19	22

Tabelle VI Fe^{+3}/Al -Verteilungskoeffizienten (K_D) koexistierender Fas-
saite und Grandite. $G = \text{gar}_{ss}$ $C = \text{cpx}_{ss} = \text{fat}_{ss}$ $X = \text{Molfraktion}$

$$\text{Temp.}, ^\circ\text{C} \quad X_{\text{andr}}^G \quad X_{\text{FIS}}^C \quad \frac{X_{\text{Fe}}^G + 3}{1 - X_{\text{Fe}}^G + 3} \quad \frac{X_{\text{Fe}}^C + 3}{1 - X_{\text{Fe}}^C + 3} \quad K_D = \frac{X_{\text{Fe}}^G + 3(1 - X_{\text{Fe}}^C + 3)}{X_{\text{Fe}}^C + 3(1 - X_{\text{Fe}}^G + 3)}$$

1. Im System $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ entlang der Konode



0,5 kb

700	0,39	0,40	0,642	0,673	0,953
	0,30	0,32	0,426	0,478	0,892
	0,22	0,25	0,279	0,330	0,846
	0,14	0,20	0,166	0,249	0,667

800	0,53	0,51	1,128	1,048	1,076
	0,40	0,36	0,663	0,561	1,182
	0,35	0,33	0,531	0,484	1,097
	0,27	0,25	0,362	0,330	1,095

900	0,72	0,55	2,603	1,211	2,149
	0,62	0,47	1,610	0,891	1,806
	0,54	0,45	1,165	0,806	1,445
	0,44	0,35	0,770	0,527	1,462
	0,37	0,30	0,595	0,420	1,418

1000	0,79	0,55	3,659	1,237	2,958
	0,68	0,48	2,128	0,909	2,340
	0,54	0,38	1,151	0,621	1,853
	0,55	0,40	1,224	0,660	1,854
	0,59	0,37	1,416	0,591	2,393

2,0 kb

700	0,35	0,35	0,538	0,549	0,980
	0,33	0,33	0,487	0,501	0,973

700	0,28	0,28	0,398	0,394	1,009
	0,24	0,23	0,308	0,292	1,054
800	0,50	0,43	1,019	0,747	1,364
	0,49	0,40	0,948	0,654	1,449
	0,46	0,39	0,868	0,631	1,376
	0,35	0,31	0,543	0,454	1,196
	0,27	0,24	0,365	0,316	1,154
	0,20	0,20	0,242	0,245	0,989
900	0,68	0,48	2,119	0,909	2,329
	0,58	0,44	1,404	0,778	1,804
	0,46	0,38	0,845	0,613	1,376
	0,37	0,31	0,578	0,440	1,313
	0,29	0,26	0,403	0,355	1,137
	0,28	0,25	0,394	0,334	1,181
1000	0,79	0,52	3,659	1,078	3,393
	0,67	0,45	2,029	0,816	2,485
	0,55	0,38	1,234	0,608	2,027
	0,51	0,34	1,028	0,509	2,017
	0,50	0,34	0,995	0,522	1,905

5,0 kb

800	0,46	0,38	0,834	0,621	1,344
	0,36	0,30	0,562	0,431	1,303
	0,18	0,20	0,218	0,242	0,901
900	0,66	0,46	1,901	0,839	2,264
	0,57	0,39	1,346	0,646	2,081
	0,39	0,28	0,647	0,380	1,699
	0,27	0,23	0,362	0,298	1,213
	0,18	0,17	0,218	0,203	1,073
1000	0,70	0,48	2,361	0,909	2,595
	0,57	0,37	1,318	0,586	2,247
	0,38	0,29	0,603	0,407	1,481

	0,28	0,23	0,392	0,305	1,284
1000	0,21	0,19	0,269	0,230	1,166

2. System $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$
 -----2-----23-----23

Zusammensetzung: $30(\text{andr}_{50}\text{gro}_{50}) + 70(\text{Di}_{50}\text{FTS}_{25}\text{CATS}_{25})$

800/5,0 kb	0,50	0,44	0,980	0,788	1,242
900/0,5 kb	0,54	0,36	1,174	0,570	2,060
1000/0,5 kb	0,55	0,44	1,198	1,278	0,937
1000/5,0 kb	0,57	0,43	1,331	0,760	1,750

Zusammensetzung: $30(\text{andr}_{50}\text{gro}_{50}) + 70(\text{Di}_{75}\text{FTS}_{12,5}\text{CATS}_{12,5})$

800/0,5 kb	0,52	0,67	1,092	2,003	0,545
800/5,0 kb	0,52	0,47	1,100	0,869	1,267
1000/5,0 kb	0,57	0,43	1,304	0,739	1,764

3. System $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Sauerstoffugazität
 -----2-----23-----23
 ist durch Nickel-Nickeloxid kontrolliert).

Zusammensetzung: $30(\text{andr}_{50}\text{gro}_{50}) + 70(\text{Di}_{50}\text{FTS}_{25}\text{CATS}_{25})$

800/0,5 kb	0,43	0,45	0,761	1,519	0,501
900/0,5 kb	0,49	0,48	0,961	0,912	1,054

Zusammensetzung: $\text{Di}_{30}\text{FTS}_{30}\text{CATS}_{40}$

800/0,5 kb	0,24	0,34	0,312	0,517	0,603
------------	------	------	-------	-------	-------

Granat-Fas- 0,28 0,61 0,379 0,645 0,588
 sait-Spinell
 Fels, Monzoni,
 (Leistner 1973)

Tabelle VII Gitterkonstanten von Klinopyroxen-Mischkristallen im untersuchten System. Abkürzungen s. Tab. I.

Zusammensetzung Temp., °C/Druck	a, Å	b, Å	c, Å	β , Grad	V, Å ³
------------------------------------	------	------	------	----------------	-------------------

Konode $\text{CaFe}_{2-2}^{+3}\text{SiO}_6$ (FTS) - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ (CATS)

FTS ₇₅ CATS ₂₅ 1200/1 atm	9,844(1)	8,813(1)	5,394(1)	105,60(1)	450,71
FTS ₇₀ CATS ₃₀ 1200/1 atm	9,833(1)	8,813(1)	5,392(1)	105,65(2)	449,94
FTS ₄₀ CATS ₆₀ 1100/1 atm	9,733(2)	8,765(2)	5,343(1)	106,05(2)	438,00
FTS ₃₅ CATS ₆₅ 1050/1 atm	9,725(3)	8,766(3)	5,340(2)	106,10(3)	437,35
FTS ₃₀ CATS ₇₀ 1100/1 atm	9,713(2)	8,752(1)	5,331(1)	106,08(2)	435,44
FTS ₂₅ CATS ₇₅ 1050/1 atm	9,702(3)	8,735(3)	5,325(1)	106,08(2)	433,65
FTS ₂₀ CATS ₈₀ 1050/1 atm	9,692(2)	8,725(3)	5,318(1)	106,04(2)	423,24
FTS ₂₀ CATS ₈₀ 1200/1 atm	9,720(2)	8,737(2)	5,331(1)	106,06(2)	435,08

Konode $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (Di) - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ (CATS)

Di ₉₀ CATS ₁₀ 1050/1 atm	9,735(2)	8,900(2)	5,259(1)	106,08(2)	437,82
Di ₈₀ CATS ₂₀ 1050/1 atm	9,718(1)	8,871(1)	5,265(1)	106,17(1)	435,99
Di ₇₀ CATS ₃₀ 900/5,0 kb	9,692(1)	8,840(1)	5,272(1)	106,10(1)	433,93

Zusammensetzung Temp., °C/Druck	a, Å	b, Å	c, Å	β, Grad	v, Å ³
------------------------------------	------	------	------	---------	-------------------

Di ₆₀ CATS ₄₀ 900/5,0 kb	9,676(1)	8,816(2)	5,277(1)	106,13(1)	432,46
---	----------	----------	----------	-----------	--------

Di ₅₀ CATS ₅₀ 900/5,0 kb	9,669(1)	8,784(1)	5,282(1)	106,16(1)	430,85
---	----------	----------	----------	-----------	--------

Di ₄₀ CATS ₆₀ 900/5,0 kb	9,655(1)	8,758(1)	5,284(1)	106,15(1)	429,16
---	----------	----------	----------	-----------	--------

Konode $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (Di) - $\text{MgAl}_2\text{SiO}_6$ (MATS)

Di ₉₀ MATS ₁₀ 1050/1 atm	9,706(1)	8,865(1)	5,263(1)	106,11(1)	435,17
---	----------	----------	----------	-----------	--------

Di ₈₀ MATS ₂₀ 1050/1 atm	9,699(1)	8,853(1)	5,258(1)	106,48(1)	432,93
---	----------	----------	----------	-----------	--------

Fläche $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (Di) - $\text{CaFe}^{+3}_2\text{SiO}_6$ (FTS) - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ (CATS)

Di ₅₀ FTS ₄₅ CATS ₅ 1050/1 atm	9,806(2)	8,914(1)	5,336(1)	106,00(2)	448,37
--	----------	----------	----------	-----------	--------

Di ₅₀ FTS ₄₀ CATS ₁₀ 1050/1 atm	9,793(4)	8,900(3)	5,334(2)	106,10(4)	446,62
---	----------	----------	----------	-----------	--------

Di ₃₀ FTS ₅₀ CATS ₂₀ 1200/1 atm	9,805(2)	8,855(1)	5,359(1)	105,83(1)	447,63
---	----------	----------	----------	-----------	--------

Di ₃₀ FTS ₃₀ CATS ₄₀ 1200/1 atm	9,733(2)	8,824(2)	5,331(1)	106,04(2)	440,00
---	----------	----------	----------	-----------	--------

Di ₃₀ FTS ₂₀ CATS ₅₀ 1200/1 atm	9,702(2)	8,804(1)	5,316(1)	106,14(2)	436,17
---	----------	----------	----------	-----------	--------

Di ₃₀ FTS ₀₅ CATS ₆₅ 1000/5,0 kb	9,663(1)	8,739(1)	5,294(1)	106,13(1)	429,47
--	----------	----------	----------	-----------	--------

Tabelle VIII d- und 2 θ -Werte sowie Gitterkonstanten von Gehlenit_{ss}, Hibonit_{ss} (= CA_{6 ss}) und X-Phase.

1. Gehlenit _{ss}										58(CaSiO ₃) + 42(Al ₂ O ₃)
ASTM		FTS ₂₅ CATS ₇₅ 1200 °C/1 atm		FTS ₁₅ CATS ₈₅ 1200 °C/1 atm		FTS ₀₅ CATS ₉₅ 1280 °C/1 atm		1050 °C/1 atm		
hkl	d	2 θ	d	2 θ	d	2 θ	d	2 θ	d	2 θ
201	3,07	29,06	3,069	29,07	3,069	29,07	3,067	29,09	3,061	29,15
211	2,85	31,36	2,850	31,36	2,852	31,33	2,852	31,33	2,844	31,43
310	2,435	36,88	--	--	--	--	--	--	2,429	36,96
330	1,812	50,31	1,815	50,23	1,816	50,20	1,813	50,28	1,811	50,33
312	1,754	52,10	1,756	52,02	1,758	51,97	1,756	52,05	1,753	52,12
420	1,723	53,11	1,721	53,17	1,722	53,14	1,720	53,22	--	--
213	1,519	60,94	1,518	60,97	1,518	60,97	--	--	1,516	61,08
521	1,375	68,14	1,377	68,05	1,376	68,07	1,374	68,17	--	--
a, Å	7,694		7,000(1)		7,702(1)		7,690(2)		7,684(6)	
c, Å	5,077		5,075(1)		5,076(2)		5,077(5)		5,067(5)	

2. Hibonit _{ss}									
ASTM		FTS ₃₀ CATS ₇₀ 1310 °C/1 atm		FTS ₁₀ CATS ₉₀ 1280 °C/1 atm		FTS ₀₀ CATS ₁₀₀ 1280 °C/1 atm			
hkl	d	2 θ	d	2 θ	d	2 θ	d	2 θ	
111	2,774	32,27	2,809	31,83	2,819	31,71	2,794	32,01	
017	2,619	34,24	2,649	33,80	2,659	33,68	2,636	33,98	
114	2,477	36,27	2,505	35,82	2,513	35,70	2,491	36,02	
023	2,281	39,51	2,311	38,94	2,32	38,79	2,301	39,11	
025	2,106	42,94	2,132	42,35	2,141	42,18	2,120	42,60	
026	2,007	45,18	2,032	44,54	--	--	2,020	44,82	
033	1,570	58,82	1,590	57,95	1,595	57,75	1,580	58,35	
1112	1,533	60,38	1,550	59,60	1,555	59,37	1,541	59,97	
221	1,389	67,42	1,406	66,45	1,410	66,23	1,396	66,95	
a, Å	5,566		5,633(6)		5,652(6)		5,598(6)		
c, Å	22,010		22,21(5)		22,30(6)		22,09(5)		

3. X - Phase

Hijikata (1969)		Springer (1973)		FTS ₄₀ CATS ₆₀ 1305 °C/1 atm		FTS ₃₅ CATS ₆₅ 1310 °C/1 atm	
d	2 θ	d	2 θ	d	2 θ	d	2 θ
2,959	30,20	2,975	30,01	--	--	2,951	30,26
2,702	33,15	2,695	33,22	2,694	33,23	2,690	33,28
2,562	35,02	2,554	35,10	2,555	35,10	2,556	35,07
2,113	42,80	2,113	42,74	2,113	42,75	2,109	42,85
1,497	61,99	1,495	62,03	1,494	62,09	1,490	62,24
1,481	62,74	1,486	62,41	1,481	62,69	1,478	62,81

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- ASTM-Kartei, Powder Diffraction File, Amer. Soc. for testing and materials.
- BIGGAR, G. M. & O'HARA, M.J.: Anorthite - Akermanite instability. - in Progress in Experimental Petrology: Manchester, Edinburgh, 82 - 83, 1969.
- BOETTCHER, A. L.: The system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ at high pressure and temperature. - J. Petrol., 11, 337 - 379, 1970.
- BOYD, F.R.: Garnet peridotites and the system $\text{CaO} - \text{MgSiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. - Miner. Soc. Amer. Spec. Paper, 3, 63 - 75, 1970.
- BOYD, F.R. & ENGLAND J. L.: Pyrope - Carnegie Inst. Washington Year Book, 58, 83 - 87, 1959.
- The system enstatite - pyrope. - Carnegie Inst. Washington Year Book, 63, 157 - 161, 1974.
- BOYD, F.R. & SCHAIRER, J.F.: The system $\text{MgSiO}_3 - \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. - J. Petrol., 5, 275 - 309, 1964.
- BRIDGMAN, P.W.: "The physics of high pressure" - G. Bell and Sons, London, 1949.
- BRISI, C.: Ricerche sul sistema ternario calce - allumina - ossido ferrico. - Ann. chim., 44, 500 - 511, 1954.
- BURNHAM, C.W.: Contact metamorphism of magnesium limestone at Crestline, California. - Bull. Geol. Soc. Amer., 70, 879 - 920.
- CHINNEF, J.A. & SCHAIRER J.F.: The CaO - MgSiO₃ - Pyrope at atmospheric pressure. - Carnegie Inst. Washington Year Book, 58, 107 - 109, 1959.
- The join $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6 - \text{MgAl}_2\text{SiO}_6$ and its bearing on the system $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_6 - \text{SiO}_2$ at atmospheric pressure. - Amer. J. Sci., 260, 611 - 634, 1962.
- CLARK, P., SCHAIRER, J.F. & DE NEUFVILLE, J.: Phase relations in the system $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ at low and high pressure. - Carnegie Inst. Washington Year Book, 61, 59 - 68, 1962.
- DAVIS, F.H. & YODER, F.R.: The join $\text{MgSiO}_3 - \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ at low pressure and its application to pyroxenes from kimberlites. - J. Geophys. Res., 71, 3567 - 3576, 1966.
- DEER, W.A., HOWIE, R.A. & ZUSMAN, J.: "Rock forming minerals, volume 2: Chain silicates. - Longmans, London, 1963.

- DOWTY, E. & CLARK, J.R.: Crystal structure refinement and optical properties of a Ti^{3+} Fassaite from the Allend meteorite. - Amer. Miner., 58, 230 - 242, 1973.
- FREED, R.L. & PEACOR, D.R.: Refinement of the crystal structure of johannsenite. - Amer. Miner., 52, 709 - 720, 1967.
- GUSTAFSON, W.I.: The stability of andradite, hedenbergite, and relative minerals in the system $\text{Ca} - \text{Fe} - \text{Si} - \text{O} - \text{H}$. - J. Petr., 15, 455 - 496, 1974.
- HAFNER, S.S. & HUCKENHOLZ, H.G.: Mössbauer spectrum of synthetic ferri-diopside. - Nature (Phys. Sci.), 233, 9 - 11, 1971.
- HARIYA, Y. & KENNEDY, G.C.: Equilibrium study of anorthite under high pressure and high temperature. - Amer. J. Sci., 266, 193 - 203, 1968.
- HAYS, J.F.: Lime - alumina - silica - Carnegie Inst. Washington Year Book, 65, 234 - 239, 1966.
- HESS, H.H.: Chemical composition and optical properties of common clinopyroxenes, Part I - Amer. Miner., 34, 621 - 66, 1949.
- HIJIKATA, K.I.: Unit-cell dimensions of the clinopyroxenes along the join $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaFe}^{+3}\text{AlSiO}_6$. - J. Fac. Sci., Hokkaido University, Ser.VI, Geol. Miner., XIV, No.2, 149 - 157, 1968.
- HIJIKATA, K.I. & YAGI, K.: Phase relations of Ca - Tschermak's molecule at high pressures and temperatures. - J. Fac. Sci. Hokkaido Univ. Ser.IV, 13 No.4, 407 - 417, 1967.
- HIJIKATA, K.I. & ONUMA, K.: Phase equilibria of the system $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaFe}^{+3}\text{AlSiO}_6$ in air. - J.Jap. Assoc. Miner. Petrol. Econ. Geol., 62, 209 - 217, 1969.
- HUCKENHOLZ, H.G.: The origin of fassaite augite in the alkali basalt suite of the Hoheifel area, Western Germany. - Contr. Miner. Petrol., 40, 315 - 326, 1973.
- HUCKENHOLZ, H.G., SCHAIRER, J.F. & YODER, H.S., Jr.: "Synthesis and stability of ferri - diopside" - Miner. Soc. Amer. Spec. Pap., 2, 163 - 177, 1969.
- HUCKENHOLZ, H.G. & YODER, H.S., Jr.: Andradite stability relations in the $\text{CaSiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ join up to 30 kb. - N.Jb. Miner. Abh., 114, 246 - 280, 1971.

- HUCKENHOLT, H.G., LINDHUBER, W. & SPINIGER, E.: The join $\text{CaSiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ of the $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ quaternary system and its bearing on the formation of granditic garnets and fassaitic pyroxenes. - N. Jb. Miner. Abh. 121, 160 - 207, 1974.
- HUCKENHOLT, H.G., HÜTZL E. & LINDHUBER, W.: Grossularite, its solidus and liquidus relations in the $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system up to 10 kBar. - N. Jb., Miner. Abh., 124, 1 - 44, 1979.
- HUEBNER, J.S.: Buffering techniques for hydrostatic system at elevated pressures. in "Research techniques for high pressure and high temperature - Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1971.
- KIRKPATRICK & STEELE: "Hexagonal $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$: A new synthetic phase". - Amer. Miner. 58, 945 - 946, 1973
- KNOPF, A. & LEE, D.E.: Fassait from near Helena, Montana. - Amer. Miner., 42, 73 - 77, 1957.
- KUSHIRO, J.: Clinopyroxene solid solutions, part I. The $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ component. - Jap. J. Geol.Geogr., 33, 213 - 220, 1962.
- LEISTNER, H.: Petrographische Untersuchungen an der Kontaktaureole des Monzonits im Gebiet von Monzoni. - Diplomarbeit, Miner. Petr. Inst., Univ. München, 1973.
- LINDHUBER, W.: Der Schnitt Andradit - Grossular im $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ System bei 1 atm Gesamtdruck. - Diplomarbeit, Miner. Petr. Inst., Univ. München, 1971.
- LUTH, W.C. & TUTTLE, O.F.: Externally heated solid seal pressure vessels for use to 10.000 bars and 750 °C. - Amer. Miner., 49, 1321 - 1330, 1963.
- MASON, B.: Aluminium - titanium - rich pyroxenes, with special reference to the Allend meteorite. - Amer. Miner., 59, 1198 - 1202, 1974.
- MATHIS, G. & SCHOLEV, N.V.: Der Kalksilikat - "Ergilite" von Waldneim im sächsischen Granulit-Gebirge. - Geologie, 18, 188 - 197, 1969.
- MIYAN, A. & SUMIYA, E.: Phase equilibrium studies in the system iron oxide - $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CrO}_3$. - J. Amer. Ceram. Soc., 42, 603 - 613, 1959.
- DE NEUFVILLE, J. & SCHAIRER, J.F.: The join diopside - Ca-Tschermak's molecule at atmospheric pressure. - Carnegie Inst. Washington Year Book, 61, 56 - 59, 1962.
- NEUHAUS, A.: Die modernen Hochdruck - Hochtemperatur - Experimente und die Diamant-Griquat-Genesis und -Paragenesis. - Jb.Mineral. Mh., 250 - 263, 1963.

- O'HARA, M.J.: "Mineral parageneses in ultrabasic rocks" in "Ultramafic and related rocks". New York - London - Sydney. 1967.
- O'HARA, M.J. & SCHAIRER, J.F.: The join diopside - pyrope at atmospheric pressure. - Carnegie Inst. Washington Year Book, 62, 107 - 112, 1963.
- O'HARA, M.J. & BIGGAR, G.M.: Diopside + spinel equilibria, anorthite and forsterite reaction relationship in silica-poor liquids in the system $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ at atmospheric pressure and their bearing on the genesis of melilitites and nephelinites. - Amer. J. Sci., 267 -A, 364 - 390, 1969 a.
- Diopside - spinel equilibria and the origin of melilitite and nephelinite. - in Progress in Experimental Petrology: Manchester, Edinburgh, 76, 1969 b.
- OKAMURA, J.P., GHOSE, S. & OHASHI, H.: Structure and crystal chemistry of Calcium Tschermak's pyroxene, CaAlAlSiO_6 . - Amer. Miner., 59, 549 - 557, 1974.
- OTT, W.D.: Die Fläche $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{MgSiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ im System $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ und ihre petrogenetische Bedeutung für die Bildung Fe-reicher Pyroxene. - Dissertation, Miner. Petr. Inst., Universität München, 1972.
- PEACOR, D.P.: Refinement of the crystal structure of a pyroxene of the formula $\text{M}_{\text{I}}\text{M}_{\text{II}}(\text{Si}_{1,5}\text{Al}_{0,5})\text{O}_6$ - Amer. Miner., 52, 31 - 41, 1967.
- ROY, D.M. & ROY, R.: The system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, the grossularite - $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ join. - Bull. Geol. Soc. Amer., 68, 1788 - 1789, 1957.
- SAKATA, Y.: Unit-cell dimensions of synthetic aluminian diopsides. - Japan. J. Geol. Geogr., 28, 161 - 168, 1957.
- SCHAIRER, J.F.: Phase equilibria with particular reference to silicate systems in "Physicochemical measurements at high temperatures". - Butterworths, London, 117 - 134, 1959.
- SCHAIRER, J.F. & KUSHIRO, J.: The join diopside - spinel at atmospheric pressure and the significance of diopside - spinel assemblage. - Carnegie Inst. Washington Year Book, 64, 100 - 103, 1965.
- SCHAIRER, J.F. & YODER, H.S.Jr.: Pyroxenes and related systems - Carnegie Inst. Washington Year Book, 68, 202 - 214, 1969.

- SEGNIT, E.R.: Some data on synthetic aluminous and other pyroxenes. - Miner. Mag., 30, 218 - 226, 1953.
- SHANNON, R.D. & PREWITT, C.T.: Effective ionic radii in oxides and fluorides - Acta Cryst., B 25, 925 - 946, 1969.
- SHEPHERD, E.S. & RANKIN, G.A.: The binary system of alumina with silica, lime and magnesia (with optical study by F.E. Wright). - Amer. J. Sci., 28, 293 - 333, 1909.
- SPRINGER, J.: Synthese und Stabilität von Ferri - Aluminium - Calcium - Tschermak's-Mischkristallen im System $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. - Diplomarbeit Miner. Petr. Inst., Univ. München, 1973.
- TILLEY, C.E.: Aluminous pyroxenes in metamorphosed limestones. - Geol. Mag., 75, 81 - 86, 1938.
- TURNOCK, A.C. & EUGSTER, H.P.: Fe - Al Oxides: Phase relationships below 1000 °C. - J. Petr., 3, 533 - 565, 1962.
- TUTTLE, O.F.: Two pressure vessels for silicate - water studies. - Geol. Soc. Amer. Bull., 60, 1727 - 1729, 1949.
- VIRGO, D. & HUCKENHOLZ, H.G.: Physical properties of synthetic titanium - bearing grandite garnets. - Carnegie Inst. Washington Year Book, 73, 426 - 436, 1974.
- WHITTAKER, E.J.: Relationships between crystal chemistry of pyroxenes and amphiboles. - Acta Crystallogr., 13, 741 - 742, 1960.
- WILLEMSE, J. & BENSCH, J.J.: Inclusions of original carbonate rocks in gabbro and norite of the eastern part of the Bushveld Complex. - Trans. Geol. Soc. S.Afrika, 67, 1 - 84, 1964.
- WINCHELL, H.: The composition and physical properties of garnet. - Amer. Miner., 43, 595 - 600, 1958.
- WOOD, B.J.: Aluminous clinopyroxenes coexisting with anorthite and quartz in exp. Petrol.; Nat. Env. Res. Council, Publ. Ser. D, 6, 20 - 22, 1976.
- YAGI, E. & CHIBA, S.: The join $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaTiAl}_2\text{O}_6$ and its bearing on the titanagites. - J. Fac. Sci. Hokkaido Univ. Ser. IV, 13, 463 - 483, 1967.
- YANG, H.Y., SALMON, S. J. & FOSTER, W.R.: Phase equilibria of the join akermanite - anorthite - forsterite in the system $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ at atmospheric pressure. - Amer. J. Sci., 272, 161 - 188, 1972.

- YODER, H.S., Jr.: Stability relations of grossularite. - J. Geol., 58, 221 - 253, 1950.
- YODER, H.S., Jr. & CHINNER, G.A.: Grossularite-pyropo-water system at 10.000 bars. - Carnegie Inst. Washington Year Book, 78 - 81, 1960.
- YODER, H.S., Jr. & TILLEY, C.E.: Origin of basalt magmas. An experimental study of natural and synthetic rock systems. - J. Petrol. , 3, 342 - 532, 1962.
- ZVETKOV, A. I.: Synthesis of aluminian pyroxenes and dependance of their optics and composition. - Mém. Soc. Russe Min., Ser. 2, 74, 215 - 222, 1945. (M.A. 11 - 92)

D A N K S A G U N G

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H.G. Huckenholz gilt mein besonderer Dank. Er regte dieses interessante Thema an und zeigte stets Interesse am Fortgang der Arbeit.

Von den Kollegen am Institut danke ich insbesondere den Herren Dr. E. Hölzl und W. Lindhuber für anregende Diskussionen und Rat bei der experimentellen Durchführung.

Die Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft finanziell gefördert.

LEBENS LAUF

Name	Hans-Helmut Leistner
Geboren am	15. Juli 1945
in	Griesbach / Niederbayern
Eltern	Kurt Leistner, Ingenieur Margarete Leistner, geb. Hempel
Schulen	Volksschule Pinneberg 1952 - 54 Volksschule Passau 1954 - 56 Oberrealschule Passau 1956 - 66
Wehrdienst	1966 - 68
Studium	ab WS 1968/69 Studium der Geologie/ Mineralogie an der Universität München. Vordiplom in Geologie Juli 1970 Diplom in Mineralogie Juli 1973 Seit 1973 Arbeit an der Dissertation am Mineralogisch-Petrographischen institut der Universität München.
Heirat	Gisela Leistner, geb. Klug am 8.10.1971
Kind	Irene, geb. am 1. April 1976

